

**Untersuchung zur Copolymerisation von Phenylvinylethern
und Phenylvinylsulfiden mit Maleinsäureanhydrid**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
Hubert K. Schenkel
aus Löffingen

1978

**Untersuchung zur Copolymerisation von Phenylvinylethern
und Phenylvinylsulfiden mit Maleinsäureanhydrid**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg im Breisgau**

**vorgelegt von
Hubert K. Schenkel
aus Löffingen**

1978

Dekan : Prof. Dr. H. Rimpler
Referent: Dr. M. L. Hallensleben
Korreferent : Prof. Dr. H.-J. Cantow

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses:

11. MAI 1978

Erschienen in: Z. Naturforsch. 33b, 197 (1978)



Herrn Universitätsdozent Dr. M. L. Hallensleben
danke ich für die Stellung des Themas und die
wohlwollende Unterstützung und Förderung meiner
Doktorarbeit.

Abkürzungen:

AiBN : α, α' -Azobisisobutyronitril

MAH : Maleinsäureanhydrid

PEE : Phenylethylether

PES : Phenylethylsulfid

PVE : Phenylvinylether

PVS : Phenylvinylsulfid

RI : Ramanintensität

TCNE : Tetracyanoethylen

INHALTSVERZEICHNIS

A	EINLEITUNG	9	
B	PROBLEMSTELLUNG	13	
C	ALLGEMEINER TEIL	allg. Teil	Exp. Teil

I. Synthesen und Analysen

1.	Monomere	13	66
2.	Homopolymere	15	74
	a) Phenylvinylether	15	
	b) Phenylvinylsulfide	15	
3.	Copolymere		74
	a) Therm. Copolymerisation ohne AIBN	16	
	b) Therm. Copolymerisation mit AIBN	16	
	c) Viskosität	30	75

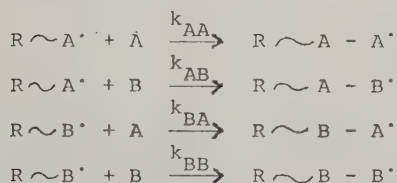
II. Struktur und Reaktivität

1.	Monomere		
	a) Struktur und Konformations- bestimmung	39	
	b) UV-Daten	46	75
	c) Raman-Daten	48	76
	d) Cycloaddition von PVE und PVS an TCNE	51	75
	d) Bestimmung der EDA- Konstanten	54	76
2.	Struktur der Polymeren	59	

III. Mechanistische Betrachtung	60
D ZUSAMMENFASSUNG	65
E EXPERIMENTELLES	66
F LITERATURVERZEICHNIS	78
LEBENS LAUF	82

A EINLEITUNG

Seit den vierziger Jahren dieses Jahrhunderts ¹⁾ sind Copolymere mit einer 1:1-Zusammensetzung und alternierender Struktur bekannt. Dieser Effekt wurde von Lewis und Mayo ²⁾ dadurch erklärt, daß das unter dem Einfluß der Radikalbildung polarisierte Kettenende nur das jeweils andere Monomer zu addieren vermag. Es gelten die allgemeinen Beziehungen:



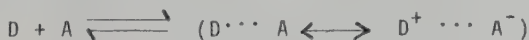
Für die Verhältnisse der Reaktionskonstanten

$$k_{AA}/k_{AB} = r_1 \quad \text{bzw.} \quad k_{BB}/k_{BA} = r_2$$

ergeben sich die Werte $r_1 = r_2 = 0$ für die alternierende Copolymerisation, da die Schritte $A^{\cdot} + A$ und

$B^{\cdot} + B$ nicht stattfinden. Diese Interpretation scheint insbesondere bei Monomerenpaaren plausibel, die nicht radikalisch homopolymerisierbar sind wie z. B. die Donoren p-Dioxen, Dimethoxyethylen, Phenylvinylether, 1.1-Diphenylethylen und Stilben mit Maleinsäureanhydrid als Acceptor.

Bartlett und Nozaki ³⁾ stützen sich bei ihrer Theorie der alternierenden Copolymerisation auf das von Mulliken ⁴⁾ aufgestellte Modell eines Elektron-Donor-Acceptor-Komplexes zwischen den Comonomeren.



Sie postulieren die Bildung eines solchen EDA-Komplexes der Monomeren. Der so gebildete Komplex geht dann Homopolymerisation ein.

Diese Komplexe wurden bei einer Vielzahl von Systemen nachgewiesen. Der Komplex kann durch seine UV-Absorption oder durch die gegenüber dem isolierten Komplexpartner veränderte chemische Verschiebung ausgesuchter Kerne im NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Die Bestimmung der Komplexkonstanten K_{AD} erfolgt nach Benesi-Hildebrandt ⁵⁾ durch graphische Auftragung von $1/[D]$ gegen $1/E$ bei UV- bzw. $1/\Delta_{obs}$ bei NMR-Messung. Aus dem Achsenabschnitt und der Steigung der Geraden wird K_{AD} und ϵ bestimmt.

Die Stöchiometrie solcher Komplexe, die meistens 1:1 beträgt, erhält man durch Auftragung des variierten Molenbruchs einer Komponenten gegen die UV-Extinktion E. Man erhält hier beim Molenbruch 0.5 im Fall eines 1:1-Komplexes ein deutliches Maximum.

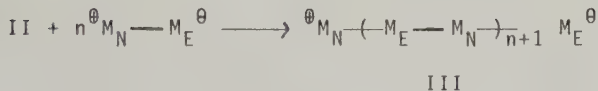
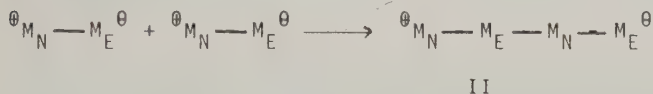
Die Existenz von EDA-Komplexen in vielen Comonomerengemischen ist zwar eindeutig nachgewiesen und ihre Parameter sind wohldefinierbar, dennoch ist ihre Rolle bei alternierender Copolymerisation nicht schlüssig geklärt. So haben Stengele ⁶⁾ und Canessa ⁷⁾ gezeigt, daß es bei Difluormaleinsäureenhydrid (DFMAH) und verschiedenen Comonomeren wie z. B. Styrol, p-Dioxen, Phenylvinylether (PVE), p-Fluor- α -methylstyrol und Phenantren keine Korrelation zwischen der Komplexkonstanten und der Copolymerisationsfähigkeit gibt. Diese Autoren zeigen auch anhand kinetischer Daten, daß Homopolymerisation des EDA-Komplexes nicht wahrscheinlich ist.

Eine weitere Deutung zur Bildung alternierender Copolymerer liefert Saegusa ⁸⁾. Ein nucleophiles und ein elektrophiles Monomer addieren sich zu einem "genetischen

Zwitterion"



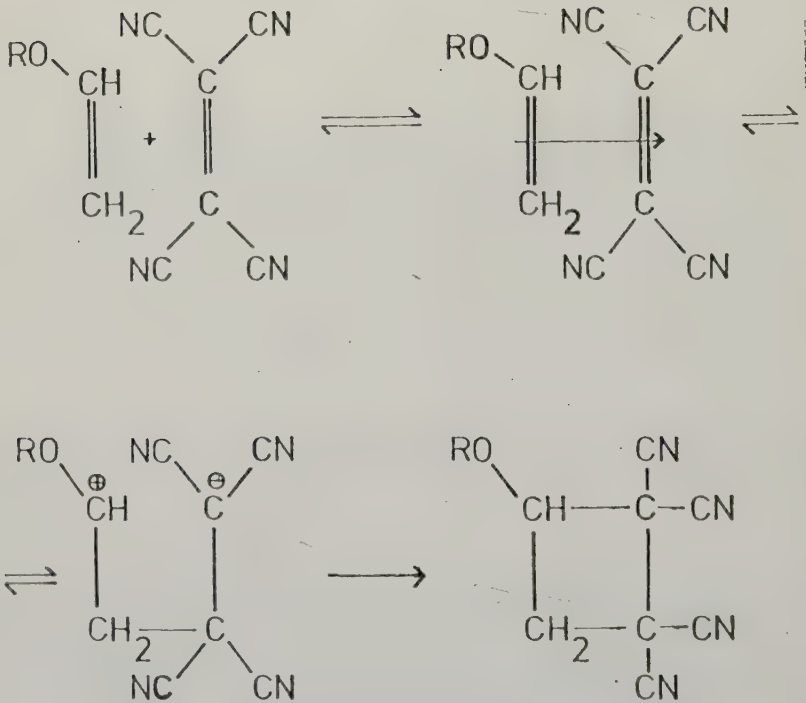
Diese Zwitterionen sorgen für Start und Wachstum der Kette. Reaktion von zwei Molekülen I führt zur ersten die Kette fortpflanzenden Spezies II, die dann durch Addition von I bzw. schon entstandenen Makrozwitterionen weiterwächst.



Im weiteren Verlauf der Reaktion gewinnt die Addition von schon gebildeten Makrozwitterionen III zunehmend an Gewicht, was zu einem raschen Anstieg des Polymerisationsgrades führen muß.

Der hier beschriebene Reaktionstyp läßt sich durch einen vorgelagerten EDA-Komplex glaubhaft machen.

Beispiele hierfür sind aus der organischen Chemie wohl-known wie etwa die Cycloaddition von Tetracyanoethylen (TCNE) an Enolether⁹⁾.



Die Frage, ob Cycloaddition stattfindet oder ob sich ein offenkettiger relativ stabiler Dipol bildet, sollte weitgehend von der Mesomeriestabilisierung des Dipols abhängen.

B PROBLEMSTELLUNG

An einer homologen Reihe von im Ring in o-Position alkylsubstituierten und dadurch sterisch gehinderten Phenylvinylethern (PVE) und Phenylvinylsulfiden (PVS) sollte das Copolymerisationsverhalten mit Maleinsäureanhydrid (MAH) untersucht werden. Das Schwergewicht der Arbeit sollte hierbei auf der mechanistischen Frage unter besonderer Berücksichtigung sterischer Aspekte liegen.

Synthese der entsprechenden Monomerverbindungen und Untersuchung von deren Reaktivität durch spektroskopische Methoden und Modellreaktionen sollte am Anfang der Arbeit stehen.

C ALLGEMEINER TEIL

I Synthesen und Analysen

1) Monomere

Schon durch Reppe ¹⁰⁾ wurden eine Vielzahl aromatischer und aliphatischer Vinylether und Vinylsulfide durch Umsetzung von Phenolaten bzw. Alkoholaten und Thiophenolaten mit Acetylen bei hohen Drücken und hohen Temperaturen synthetisiert. In ähnlicher Weise gingen russische Autoren ¹¹⁾ zur Darstellungen weiterer Vinylether und Vinylsulfide vor.

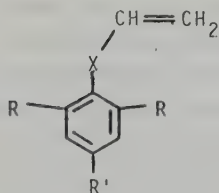
Diese Verfahren waren jedoch aus technischen und Sicherheitsgründen (hochkomprimiertes Acetylen) in unserem Hause nicht praktikabel, so daß zum Teil neue Verfahren, die auf der Methode von Wohl und Bertold ¹²⁾ basieren, erarbeitet wurden. Das Prinzip der Synthese besteht in der Umsetzung der Phenolate mit einem großen Überschuß an 1.2-disubstituiertem Ethan ¹³⁾.



Die weit weniger nucleophilen Phenolate wurden mit 1.2-Dibromethan zum β -Bromethylphenylether umgesetzt. Die viel nucleophileren Thiophenolate ¹⁴⁾ reagierten auch bei zehnfachem Überschuß an Dibromethan zum disubstituierten Ethan.



Aus diesem Grund wurden die Thiophenolate mit 1-Chlor-2-tosylethan, dessen Tosylgruppe 190 mal ¹⁵⁾ schneller reagiert, zum β -Chlorethylphenylsulfid umgesetzt. Die β -Halogenethylphenylether bzw. Sulfide wurden isoliert und mit Kalium-t-butanolat zu den entsprechenden Vinylethern bzw. Vinylsulfiden umgesetzt.



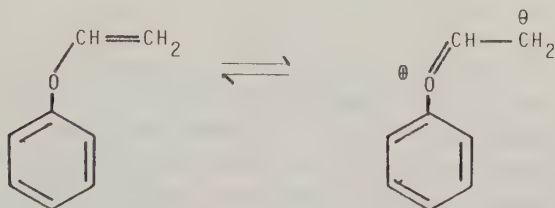
X = O, S

R, R' = H, CH₃, CH(CH₃)₂

2) Homopolymere

a) Phenylvinylether

PVE liegt im mesomeren Gleichgewicht vor.¹⁶⁾



Aus dieser Resonanzstabilisierung erklärt sich, daß Phenylvinylether thermisch bzw. radikalisch nicht homopolymerisierbar sind.

Hingegen ist kationische Homopolymerisation von PVE mit Katalysatoren wie $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, SnCl_4 und TiCl_4 in Benzol oder Ethylenchlorid als Lösungsmittel möglich¹⁷⁾.

Von 2.4.6-Trimethylphenylvinylether (Me_3PVE) und 2.6-Diisopropylphenylvinylether ($\text{i-Prop}_2\text{PVE}$) sind keine Homopolymeren in der Literatur bekannt. Versuche hierzu waren im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht von Interesse.

b) Phenylvinylsulfide

Phenylvinylsulfid (PVS) ist thermisch homopolymerisierbar. Bereits bei der Lagerung der reinen Substanz im Dunkeln bei Raumtemperatur bilden sich im Verlauf von drei Monaten ca. 5 % an Homopolymer.

Ebenso wie bei den entsprechenden Ethern sind von 2.4.6-Trimethylphenylvinylsulfid (Me_3PVS) und von 2.4.6-Triisopropylphenylvinylsulfid ($\text{i-Prop}_3\text{PVS}$) keine Homopolymeren bekannt.

3) Copolymere

a) Thermische Copolymerisation ohne AIBN

Reaktionen der Phenylvinylether

Die reinen Monomeren PVE, Me_3PVE und $i\text{-Prop}_2\text{PVE}$ und Maleinsäureanhydrid (MAH) wurden in 0.5 molarer Dioxan- oder Toluollösung nach Entgasen in abgeschmolzenen Ampullen unter Lichtausschluß erhitzt. Für alle Phenylvinylether ergab sich hierbei, daß sie selbst bei 100°C und bis zu 96 Stunden Reaktionszeit nicht copolymerisierbar sind. Lediglich beim System PVE/MAH trat nach einer Stunde eine Gelbfärbung der Lösung auf, und nach 48-96 Stunden Reaktionsdauer bildete sich beim Füllen in absolutem Ether eine sehr schwache, nicht isolierbare und nicht identifizierbare braune Trübung.

Reaktion der Phenylvinylsulfide

Im Gegensatz zu den vorgenannten Etherderivaten sind PVS und Me_3PVS unter den vorgenannten Bedingungen mit MAH copolymerisierbar. Insbesondere das System PVS/MAH reagierte in der Anfangsphase ungewöhnlich rasch, wie das Zeit-Umsatz-Diagramm zeigt.

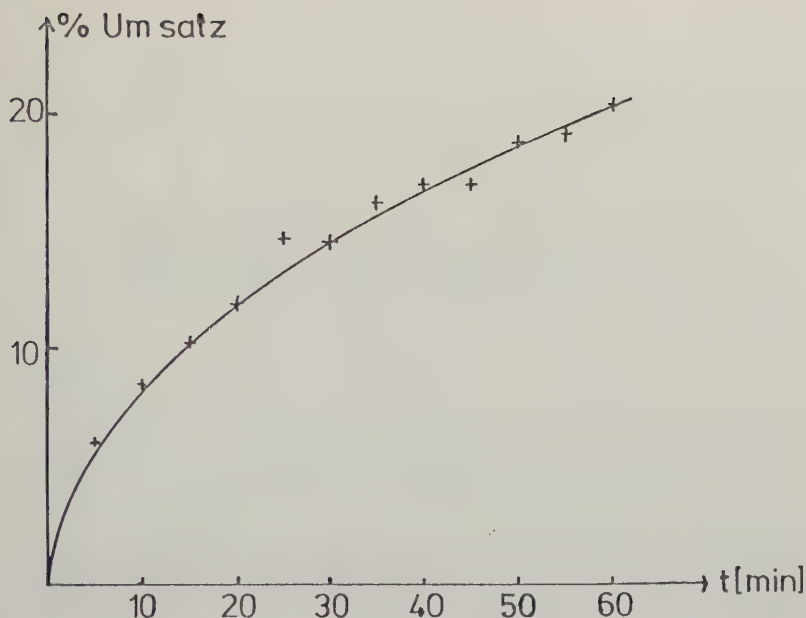


Abb. 1 Thermische Copolymerisation von PVS/MAH bei 100°C in Dioxan

Der Umsatz bezeichnet die Menge an fällbarem Polymeren. Bereits nach einer Stunde sind etwa 20 % Umsatz erreicht, jedoch ist nach etwa drei Stunden ein Niveau erreicht, bei dem offenbar eine weitere Polymerbildung nicht mehr stattfindet. Über den Zeitraum von 3 bis 24 Stunden bleibt die Reaktion bei einem Umsatz von 26.8 ± 3.4 % konstant.

Die Komplexbildungskonstante K_{AD} des Systems PVS/MAH wurde von Otsu und Inoue¹⁸⁾ UV-spektroskopisch mit $0,090 \pm 0,008 \text{ l/mol}$ bestimmt.

Aus den Werten von %-Umsatz gegen $t \text{ [min]}$ (s. Anhang Tab.) wurde nun die Reaktionsordnung bestimmt. Zunächst wurde an die Zeit-Umsatz-Kurve aus Abb. 1 eine Potenzfunktion des folgenden Typs angenähert:

$$\begin{aligned} \% &= at^b & a &= 2,757 \\ & & b &= 0,492 \\ \text{Anpassungsparameter } r^2 &= 0,99 \text{ } ^{+)} \end{aligned}$$

Aus dieser Funktion wurden korrigierte Ausbeutewerte an Polymeren errechnet (s. Anhang Tab.). Ausgangsmonomerkonzentration C_0 minus Polymerkonzentration wurde als Monomerkonzentration C_t eingesetzt und daraus mit Hilfe von K_{AD} die Komplexkonzentration C_{AD} errechnet. Auftragung von $\ln C_{AD}$ gegen die Zeit ergibt in guter Näherung $r^2=0,983$ ⁺⁺⁾ eine Gerade (Abb. 2), aus deren Anstieg sich die Reaktionskonstante 1. Ordnung ergibt.

$$\begin{aligned} k &= 5,893 \cdot 10^{-3} [\text{min}^{-1}] = 0,35358 [\text{h}^{-1}] \\ \tau_{1/2} &= 1,96 \text{ h} \end{aligned}$$

$$^+) \quad r^2 = \frac{[\sum (\ln x_i)(\ln y_i) - \frac{(\sum \ln x_i)(\sum \ln y_i)}{n}]^2}{[\sum (\ln x_i)^2 - \frac{(\sum \ln x_i)^2}{n}][\sum (\ln y_i)^2 - \frac{(\sum \ln y_i)^2}{n}]}$$

$$^{++)} \quad r^2 = \frac{[\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}]^2}{[\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}][\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}]}$$

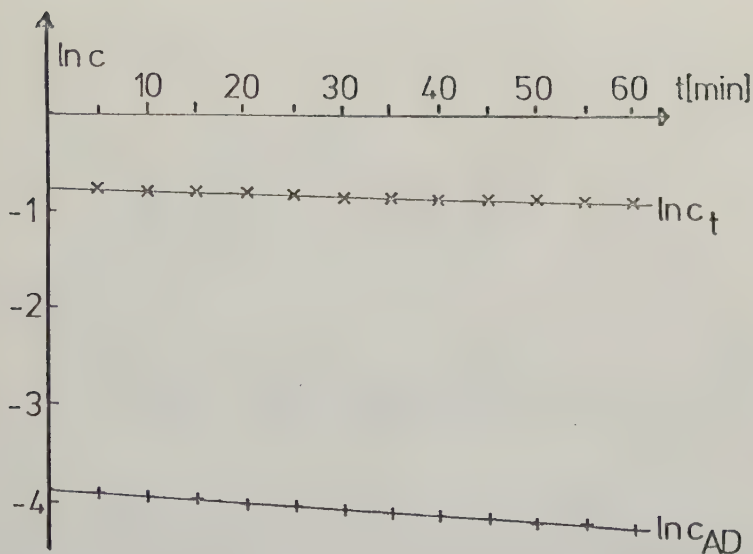


Abb. 2 Thermische Copolymerisation von PVS/MAH
bei 100°C in Dioxan

Diese Werte gelten nur für die Anfangsphase der Reaktion bis $t = 60$ min.

Der Fehler, der bei der Berechnung von C_t durch die Subtraktion der Polymerkonzentration von der Ausgangsmonomerkonzentration durch die wahrscheinliche Gegenwart löslicher Oligomerer, die aber nicht explizit nachgewiesen wurden, beim Fällern entsteht, führt bei der Auftragung von C_{AD}

gegen t nur zu einer Parallelverschiebung der Geraden, ändert aber nicht deren Anstieg, so daß die Reaktionskonstante k dennoch in den üblichen Fehlergrenzen bestimmt werden kann.

Dieser Befund einer Reaktion 1. Ordnung steht in Einklang mit der Hypothese, daß der EDA-Komplex beider Monomere die reaktive Spezies darstellt. Er gilt jedoch nur für die Startphase. Wie schon erwähnt, wurde nach etwa 3 Stunden keine merkliche Erhöhung der Polymerkonzentration mehr beobachtet. Dieser Punkt soll jedoch in Abschnitt III (Mechanistische Überlegungen) erörtert werden. Ich möchte jedoch festhalten, daß beim System PVS/MAH bei thermischer Initiierung eine Reaktion 1. Ordnung in der Startphase bevorzugt ist.

Thermische Copolymerisation von PVS/MAH in Dioxan bei 80°C in Gegenwart von 1 % bzw. 5 % Hydrochinon als Inhibitor liefert nach einer Stunde 14 % bzw. Spuren an Copolymerem.

In Gegenwart äquimolarer Mengen an t -Butylchlorid, Benzylbromid und Tritylchlorid ergibt sich folgendes Bild:

	% Umsatz	
	40 ⁰ C	80 ⁰ C
t-Butylchlorid	30	60 %
Benzylbromid	32	47 %
Tritylchlorid	-	Spuren

Tab. 1 Thermische Copolymerisation von PVS/MAH
in Dioxan nach 1 Stunde

Aus diesen Befunden muß man schließen, daß neben radikalischen auch ionische Mechanismen an der Reaktion beteiligt sind.

Das aus PVS/MAH gebildete Copolymer zeigt in den Werten der Elementaranalyse nur geringe Abweichung vom 1:1-Copolymer. Abweichungen von den errechneten Werten erklären sich durch die bei der Aufarbeitung unvermeidliche partielle Hydrolyse der Anhydridstrukturen.

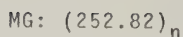
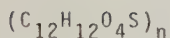
Reaktionszeit		% C	% H
	ber.	61.52	4.30
1 h	gef.	60.71	4.65
2 h	gef.	60.78	4.73

Für die Zusammensetzung des Copolymeren ergibt sich daraus:

Reaktionszeit	berechnet aus % C	berechnet aus % H
1 h	46.19 PVS	59.52 PVS
2 h	46.52 PVS	61.79 PVS

Aus diesen stark divergierenden Werten für die Zusammensetzung des Copolymeren wird der Einfluß der hydrolysierten Anhydride auf die Elementaranalyse und damit auf die Berechnung der Zusammensetzung deutlich.

Ein besseres Bild erhält man, wenn das Polymer zunächst in wässriger Alkalilauge gelöst und dann mit HCl gefällt wird. Die auffallende Polysäure genügt den berechneten Analysenwerten wesentlich besser.



	C	H
ber.:	57.12 %	4.79 %
gef.:	57.10 %	5.02 %

Die Zusammensetzung des Polymer ergibt sich wie folgt:

berechnet aus % C	49.91 PVS
berechnet aus % H	59.40 PVS

Da die Berechnung der Zusammensetzung aus den H-Werten aufgrund deren größerer Fehlergrenze a priori einen größeren Fehler beinhaltet, scheint es gerechtfertigt, sich auf die C-Werte zu verlassen und eine 1:1-Zusammensetzung anzunehmen.

Thermische Copolymerisation von Me_3PVS mit MAH führt zu geringen Umsätzen. $i\text{-Prop}_3\text{PVS}$ geht thermisch mit MAH keine Copolymerisation ein.

b) Thermische Copolymerisation mit AIBN

Reaktion der Phenylvinylether

Bekanntlich sind Phenylvinylether mit MAH radikalisch copolymerisierbar ^{13,16)}. Die Initiierung erfolgt mit AIBN.

Im System PVE/MAH beobachtet man bei Initiierung mit 0.3 Mol% AIBN in den ersten vier Stunden einen linearen Anstieg an gebildetem fällbarem Polymeren. Es besteht eine Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Zeit-Umsatz-Beziehung läßt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$\% = a_0 + at$$

in Toluol bei 60° $a_0 = - 0.47$

$$a = 1.43$$

$$r^2 = 0.95$$

in Dioxan bei 80° $a_0 = 0.24$

$$a = 8.52$$

$$r^2 = 0.98$$

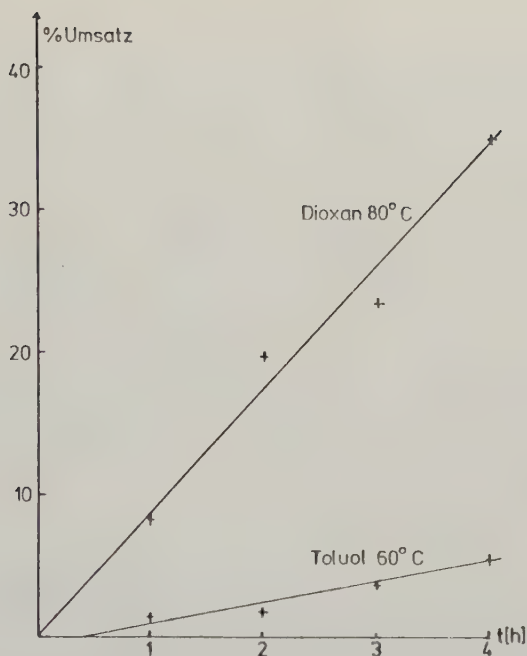


Abb. 3 Copolymerisation von PVE/MAH mit 0.3 Mol% AIBN

Einen anderen Befund erhält man bei der Copolymerisation von Me_3PVE und MAH. Hier sind in Dioxan nach 2 Stunden erst Spuren von 1-2 % an Polymer gebildet. Danach liegt ein steiler Anstieg, der sich bei höheren Umsätzen abflacht. Auch hier besteht eine starke Lösungsmittelabhängigkeit. Die Zeit-Umsatz-Beziehung ist nicht linear. Eine logarithmische Funktion

$$\% = a + b \ln t$$

ergibt die beste Näherung an die Meßpunkte.

Es gelten folgende Werte:

in Toluol bei 80°C $a = 12.27$

$b = 11.62$

$r^2 = 0.96$

in Dioxan bei 80°C $\% = a + b \ln(t-2)$

$a = 36.38$

$b = 9.46$

$r^2 = 0.995$

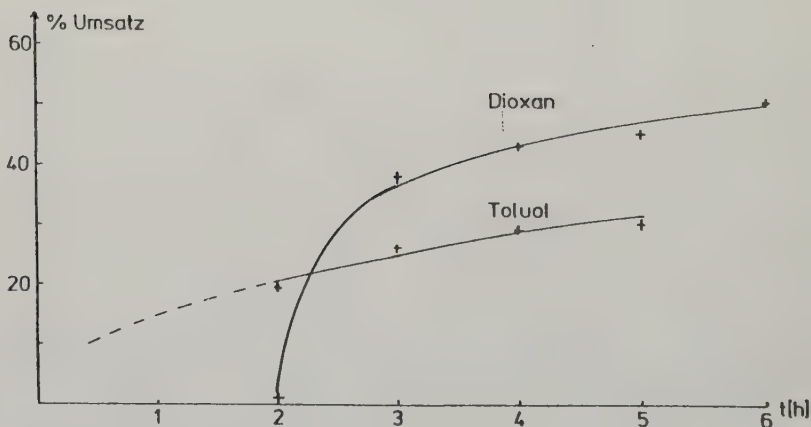


Abb. 4 Copolymerisation von Me₃PVE/MAH in Gegenwart von 0.3 Mol% AIBN bei 80°C

Die knapp zweistündige Induktionsphase ist ein Indiz für einen vorgelagerten Prozeß der Komplexbildung, der durch die Substitution sterisch behindert ist. Ein weiterer Hinweis darauf ist die geringe Polymerisationstendenz von i-Prop₂PVE/MAH, das nach 20 Stunden bei 80°C und 2 Mol% AIBN in Toluol nur noch 7 % Polymer bildet ¹³⁾. Diese Copolymerisationen laufen in Dioxan (DK=2.29) schneller ab als in Toluol (DK=2.385). Die Polymeren sind in Toluol schlecht löslich im Gegensatz zu Dioxan, so daß in Toluol während der Reaktion bei Umsätzen von mehr als 10 % Polymer ausfällt. Die Polymeren haben 1:1-Zusammensetzung mit alternierender Struktur ^{13,6,7)}.

Reaktion der Phenylvinylsulfide

PVS und MAH wurden mit 0.3 Mol% bei 60°C in Dioxan und Toluol copolymerisiert. Die Reaktion in Dioxan zeigt im Zeit-Umsatz-Diagramm einen sehr steilen Anstieg zu Beginn der Reaktion und eine Abflachung nach längerer Reaktionszeit, wie es für radikalische Polymerisationen typisch ist. Die Kurve läßt sich am besten durch eine Potenzfunktion, wie folgt, beschreiben:

$$\begin{aligned} \% &= at^b & a &= 41.86 \\ & & b &= 0.35 \\ & & r^2 &= 0.95 \end{aligned}$$

Für die Polymerisation in Toluol ergibt sich eine lineare Beziehung:

$$\begin{aligned} \% &= a_0 + at & a_0 &= 3.13 \\ & & a &= 14.16 \\ & & r^2 &= 0.99 \end{aligned}$$

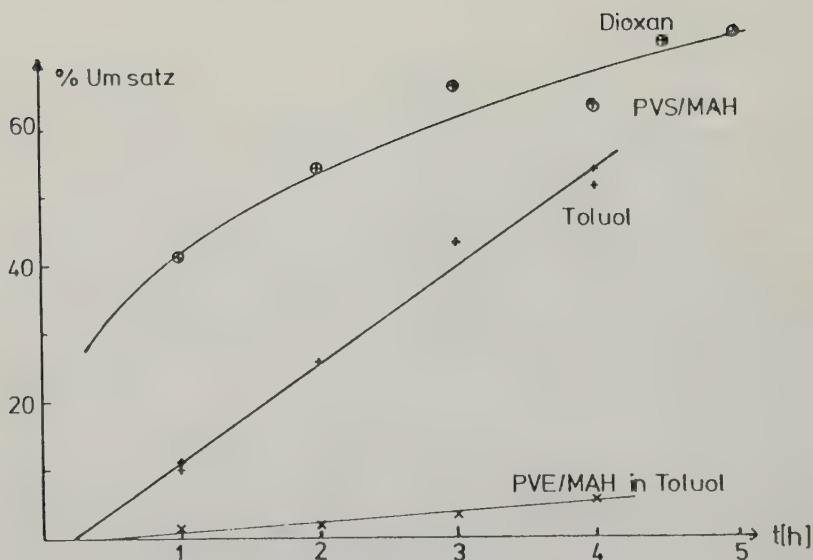


Abb. 5 Copolymerisation von PVS/MAH und PVE/MAH bei 60°C mit 0.3 Mol% AIBN

Auffallend ist hierbei die Parallele zum System PVE/MAH bei 60°C in Toluol. In beiden Fällen zeigt sich eine Induktionsphase von 15-20 Minuten und es existiert eine lineare Relation von Zeit und Umsatz im Gegensatz zur Reaktion in Dioxan.

Ungewöhnlich ist der Befund bei der Copolymerisation von PVS/MAH in Dioxan mit 0.3 Mol% AIBN bei 80°C. Hier erhält man über den Zeitraum von 0.5 bis 4 Stunden einen

konstanten Umsatz von 33.8 ± 1.45 % Polymer. Dasselbe Phänomen gilt auch für $\text{Me}_3\text{PVS/MAH}$ unter den gleichen Bedingungen. Man erhält konstant einen Umsatz von 18.85 ± 1.7 % Polymer über den Zeitraum von einer bis 4 Stunden. $i\text{-Prop}_3\text{PVS/MAH}$ konnte unter den genannten Bedingungen nicht copolymerisiert werden.

c) Viskosität

Viskositätsmessung im Ostwald'schen Kapillarviskosimeter und die Bestimmung der Staudinger-Indices an Copolymeren aus Phenylvinylethern bzw. -sulfiden und MAH stößt auf Schwierigkeiten, die darin liegen, daß in dioxanischer Lösung zwischen η_{red} und der Konzentration keine lineare Beziehung besteht und somit keine Extrapolation $C \rightarrow 0$ möglich ist.

Beim Copolymer PVS/MAH und Me_3 PVS/MAH führt das zu einem steilen Anstieg von η_{red} mit sinkender Konzentration,

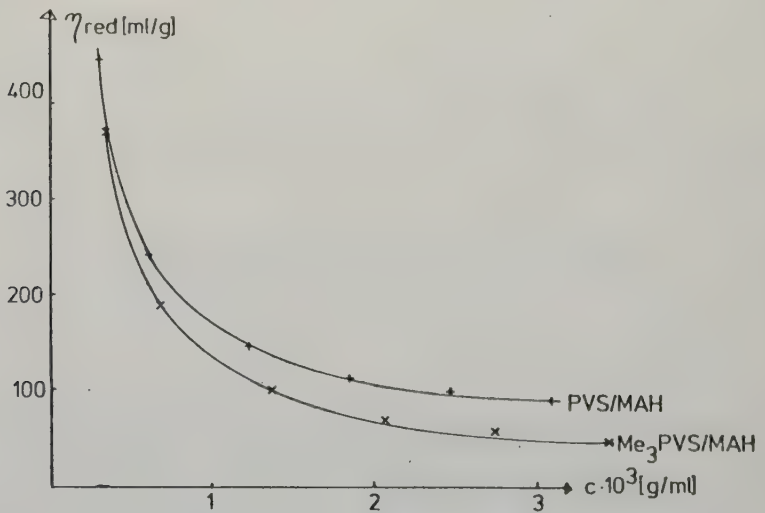


Abb 6 Viskosität von PVS/MAH und Me_3 PVS/MAH in Dioxan bei 25°C

Diese Kurven zeigen einen für Polyelektrolyte typischen Verlauf¹⁹⁾. Eine Auftragung von $1/\eta_{red}$ gegen $\sqrt{c}$ nach Fuoss^{20,21)}, die für Elektrolyte linear ist, führt zwar zu einer linearen Beziehung, jedoch ergibt eine Extrapolation $\sqrt{c} \rightarrow 0$ den unsinnigen Befund negativer Viskositäten. Auch bei Annahme partieller Hydrolyse der Anhydridstrukturen im Copolymer, die zur Gegenwart von Carboxylgruppen führt, kann in absolutem Dioxan keine Dissoziation stattfinden, die bei steigender Verdünnung durch zunehmende Dissoziation zu Kettenversteifung durch elektrostatische Abstoßung und damit zu Viskositätszunahme führt. Die abnormen Viskositäten der Copolymeren PVS/MAH und Me₃PVS/MAH können nur durch Adsorption an die Oberfläche des Viskosimeters erklärt werden. Für $\frac{\eta_{sp}}{c}$ hat Öhrn²²⁾ unter Berücksichtigung der Adsorption die folgende Beziehung aufgestellt:

$$\eta_{sp}/c^+ = \eta_{sp}/c + \eta_{red}/c \cdot \frac{4a}{r}$$

η_{sp}/c^+ = beobachtete reduzierte Viskosität

η_{sp}/c = reale reduzierte Viskosität

r = Kapillardurchmesser

a = Dicke der adsorbierten Schicht

Diese Beziehung ist jedoch in der Praxis wenig hilfreich, da r meist nicht hinreichend genau bekannt ist, insbesondere aber die Dicke der adsorbierten Schicht a nur schwer bestimmbar und außerdem konzentrationsabhängig ist.

Diese Schwierigkeiten können auf zweierlei Weise umgangen werden:

- 1) Durch Modifikation des Polymeren in chemischem Sinne, in diesem Fall durch Lösen des Copolymeren in 0.1 n NaOH. Viskositätsmessung dieses so gebildeten Polyelektrolyten in NaOH lieferte eine lineare Beziehung, aus der die Staudinger-Indices problemlos extrapoliert wurden. Dieses Vorgehen führt jedoch nur beim Copolymer PVS/MAH zum Erfolg. Das Copolymer $\text{Me}_3\text{PVS/MAH}$ ist in NaOH nicht hinreichend löslich.

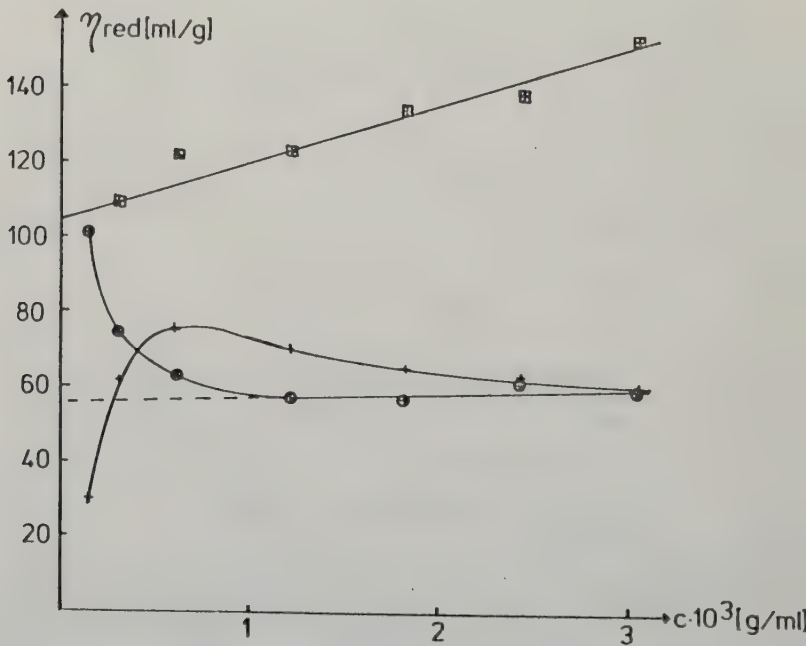


Abb 7 Viskosität von PVS/MAH bei 25°C

□ $t_0 = 226.5$ sec. in 0.1 NaOH

+ $t_0 = 273.5$ sec. in Dioxan

● $t_0 = 92.9$ sec. in Dioxan

2) Durch Behandlung der Glasoberfläche der Viskosimeterkapillare sowie durch Verwendung von Viskosimetern geringer Durchlaufzeit t_0 .

Zur Verminderung polarer Wechselwirkungen zwischen dem Copolymer und der Glasoberfläche wurde diese mit Trimethyl-chlorsilan behandelt.

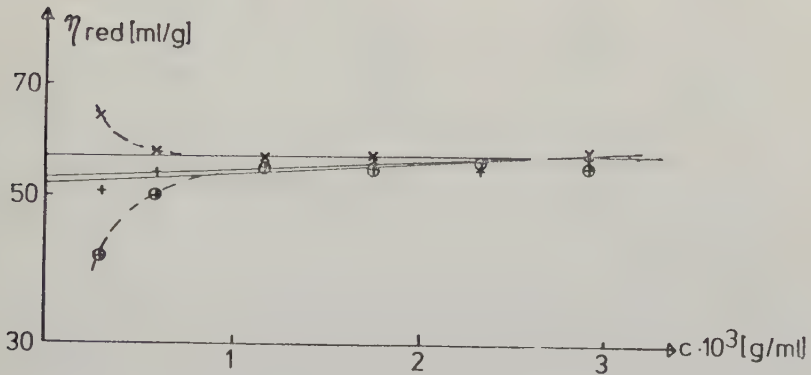


Abb. 8 Viskositätsmessung von PVS/MAH in Dioxan bei 25°C in verschiedenen Viskosimetern

x : $t_0 = 271.65$ sec.

+ : $t_0 = 91.9$ sec.

o : $t_0 = 91.65$ sec. silyliert

Viskosimeter			
$t_0=271.65 \text{ sec. } t_0=919 \text{ sec. } t_0=91.65 \text{ sec. silyl.}$			
$c \cdot 10^3 [\text{g/ml}]$	$\eta_{\text{red}} [\text{ml/g}]$		
0.2922	61.10	41.89	50.41
0.5844	56.17	50.27	53.21
1.1688	55.48	54.00	54.14
1.7532	55.54	54.62	55.33
2.3376	-	55.04	54.61
2.1220	55.78	56.23	55.17
$[\eta]=55.31 \quad [\eta]=52.48 \quad [\eta]=51.62$ $r^2=0.99 \quad r^2=0.95 \quad r^2=0.65$			

Tab. 2 Viskositätsmessung von PVS/MAH in Dioxan bei 25°C in verschiedenen Viskosimetern

Aus diesen einzelnen Staudinger-Indices wird der Mittelwert $[\eta]$ gebildet, der den Wert $53.14 \pm 1.93 [\text{ml/g}]$ hat.

Für das System PVS/MAH, das in Dioxan bei 100°C ohne Initiator polymerisiert wurde, ergaben sich nach der angegebenen Reaktionszeit folgende in 0.1 n NaOH gemessenen Viskositätszahlen:

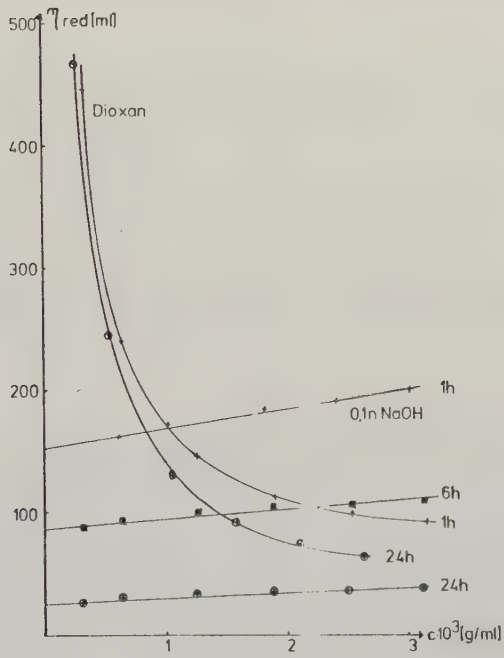


Abb. 9 Viskositätsmessung von PVS/MAH bei 25°C in 0.1 n NaOH und in Dioxan

Reaktionszeit (h)	$[\eta]$ (ml/g)
1	153.16
6	86.9
24	25.61

Für die Reaktionszeit 1 h wurde $\bar{M}_n$ membranotisch zu 108.500 bestimmt. Lösungsmittel war Dioxan.

Beim Copolymer PVE/MAH brachten Variation von Durchlaufzeit t_0 sowie der Lösungsmittel für dieses Copolymer nur geringen Erfolg bei der Viskositätsmessung. Bei diesem Polymer ist bei sinkender Konzentration ein starkes nicht lineares Absinken von η_{red} zu beobachten.

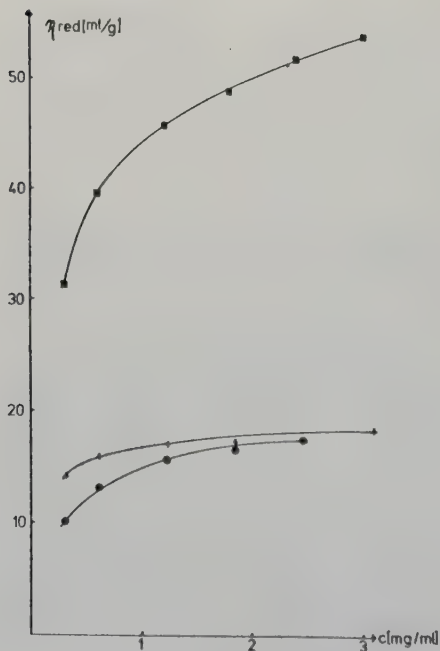


Abb. 10

Viskositätsmessung von
PVE/MAH bei 25°C in
0.1 n NaOH und in Dioxan

■ : $t_0 = 219.83$ sec.
in 0.1 n NaOH

◈ : $t_0 = 91.65$ (silyliert)
in Dioxan

● : $t_0 = 273.42$ sec.
in Dioxan

Lösen des Copolymer PVE/MAH in 0.1 n NaOH ist möglich, jedoch ist auch in diesem Medium die Relation von η_{red} zu c nicht linear, auch die Auftragung von $1/\eta_{red}$ gegen $\sqrt{c}$ für diesen Polyelektrolyten liefert keine Gerade, die extrapolierbar wäre. Aus diesen Gründen können für Copolymere aus PVE und MAH keine Staudinger-Indices angegeben werden.

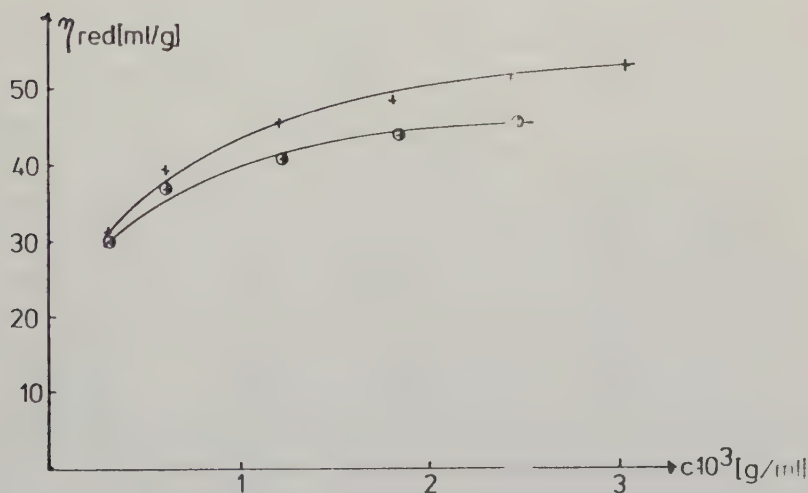


Abb. 11 Viskositätsmessung von PVE/MAH bei 25°C
in 0.1 n NaOH
+ : 2 h Reaktionszeit
θ : 4 h "

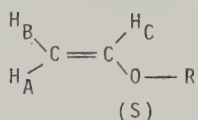
Aussagen über Viskositäten sind somit nur qualitativ möglich. Es scheint jedoch auch hier, daß die Lösungen von Copolymeren, die verschieden lange polymerisiert wurden, mit zunehmender Reaktionszeit eine sinkende Viskosität zeigen.

II. Struktur und Reaktivität

1) Monomere

a) Struktur und Konformationsbestimmung

Die Struktur der Phenylvinylether bzw. -sulfide kann u. a. durch ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Für die chemische Verschiebung ergeben sich folgende Daten ⁺⁾



	$\delta \text{ A}$	$\delta \text{ B}$	$\delta \text{ C}$	$\delta \text{ A} - \delta \text{ B}$
PVE ^{a)}	4.71	4.32	6.40	0.39
Me ₃ PVE ^{a)}	4.03	3.92	6.43	0.11
i-Prop ₂ PVE ^{a)}	4.17	3.97	6.47	0.20
PVS ^{a)}	5.33	5.13	6.45	0.20
Me ₃ PVS ^{b)}	4.91	4.41	6.18	0.50
i-Prop ₃ PVS ^{b)}	4.98	4.48	6.26	0.50

Tab. 3 Chemische Verschiebung der Vinylprotonen

⁺⁾ Messung in CCl_4 bei Raumtemperatur gegen TMS

a) bei 100 MHz; b) bei 220 MHz

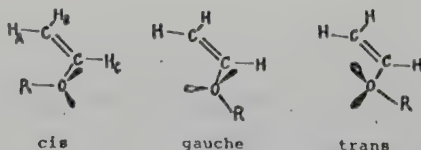
In der Literatur werden für PVE und PVS zum Teil hiervon abweichende Werte angegeben.

	δA	δB	δC	$\delta A - \delta B$	J_{AB}	J_{BC}	J_{AC}	LM
PVE 23)	4.68	4.26	6.48	0.42	1.4	6.0	13.4	--
" 24)	4.85	4.36	6.51	0.49	-1.4	6.0	13.8	Toluol
" 25)	4.67	4.33	6.55	0.34	-1.5	6.0	13.8	CCl_4
PVS 25)	5.25	5.23	6.44	0.02	0	9.4	16.4	CCl_4
" 26)	5.43	5.46	6.72	-0.03	-0.5	9.7	17.5	CCl_4

Tab. 4 Literaturwerte der chem. Verschiebung der Vinylprotonen von PVE und PVS

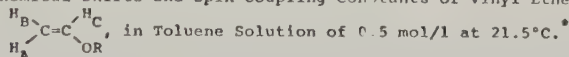
Das ABC- bzw. ABX-System der Spektren entspricht in allen Fällen dem erwarteten Bild für Vinylverbindungen ²⁷⁾.

Hatada, Takeshita und Yuki ²⁸⁾ haben am Beispiel von Alkylvinylethern durch ¹H-NMR-Messung gezeigt, daß von den möglichen Konformationen



bei zunehmender Substituentengröße R die gauche - Form begünstigt wird. In derselben Arbeit wird mit zunehmender relativer Reaktivität ein Anstieg der geminalen Kopplungskonstanten J_{AB} , sowie eine Verschiebung von H_A und H_B zu tiefem Feld bei zunehmender sterischer Hinderung nachgewiesen. Die Differenz $\delta A - \delta B$ wird dabei größer.

Chemical Shifts and Spin Coupling Constants of Vinyl Ethers,



R	Chemical shift (p.p.m.)				Coupling constant (cps)		
	δ_A	δ_B	δ_C	$\delta_A - \delta_B$	J_{AB}	J_{BC}	J_{AC}
CH_3	1.88	1.76	4.31	0.12	-2.4	7.0	14.6
C_2H_5	1.95	1.79	4.25	0.16	-1.7	6.9	14.8
$n-C_3H_7$	1.96	1.77	4.27	0.19	-1.7	6.9	14.5
$n-C_4H_9$	1.97	1.78	4.27	0.19	-2.0	7.4	13.9
$n-C_6H_{13}$	2.00	1.79	4.29	0.21	-1.7	6.9	14.6
$i-C_4H_9$	1.99	1.77	4.27	0.22	-1.8	7.4	13.3
$C_6H_5CH_2$	2.06	1.83	4.28	0.23	-1.9	6.5	13.8
$i-C_3H_7$	2.13	1.80	4.04	0.33	-1.3	6.8	14.3
C_6H_{11}	2.19	1.83	4.08	0.36	-1.3	6.7	14.2
$t-C_4H_9$	2.41	1.90	4.18	0.51	0.0	6.3	13.7

Tab. 5 aus 28)

Dieser Effekt wird wie folgt erklärt. Vinylether haben die Resonanzstruktur ²⁹⁾:



Die geminalen Kopplungskonstante J_{AB} wird mit zunehmendem s-Charakter des zugehörigen C-Atoms größer ³⁰⁾. Somit ist J_{AB} ein Maß für den Resonanzanteil, der bei Methylvinylether am größten und bei t-Butylvinylether am kleinsten ist. Andererseits führt Resonanz zur Verminderung des olefinischen Charakters der endständigen Methylenprotonen, die dadurch gleichartiger werden. Die Werte von δ_A, δ_B sowie deren Differenz zeigen dabei eine Abnahme des Resonanzanteils mit zunehmender Substituentengröße an.

Aus dem Abfall der Geraden 9 in Abb. 12

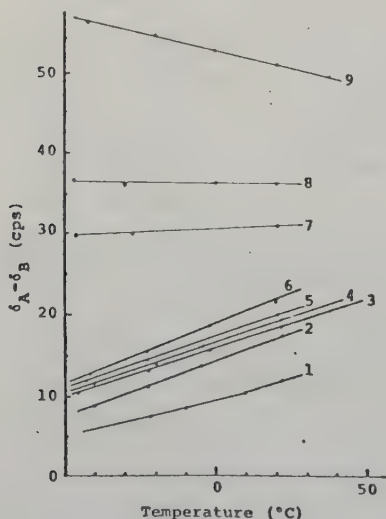


Abb. 12

$\delta_A - \delta_B$ of Alkyl Vinyl Ether
at Various Temperatures ²⁸⁾

- 1 CH_3 , 2 C_2H_5 , 3 $n\text{-C}_3\text{H}_7$, 4 $i\text{-C}_4\text{H}_9$,
5 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, 6 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, 7 $i\text{-C}_3\text{H}_7$,
8 C_6H_{11} , 9 $t\text{-C}_4\text{H}_9$.

bei temperaturabhängiger NMR-Messung ergibt sich, daß bei starker sterischer Hinderung die gauche-Form begünstigt ist. Resonanz ist hier nicht mehr möglich.

Diese Zusammenhänge für Alkylvinylether gelten mit Einschränkung, die durch die etwas veränderte Elektronenverteilung bedingt sind, auch für Phenylvinylether und -sulfide.

Die ^{13}C -chemische Verschiebung von Alkylvinylethern ist mit den reziproken Copolymerisationsparametern ²¹⁾ sowie den e -Werten korrelierbar ^{32,33)}.

Für para-substituierte PVE hat Masuda ³⁴⁾ mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie folgenden Zusammenhang abgeleitet: Je größer die relative Reaktivität des Monomer ist, desto größer wird die chemische Verschiebung von C_β . δC_β bei PVE ist verglichen mit Alkylvinylethern klein.

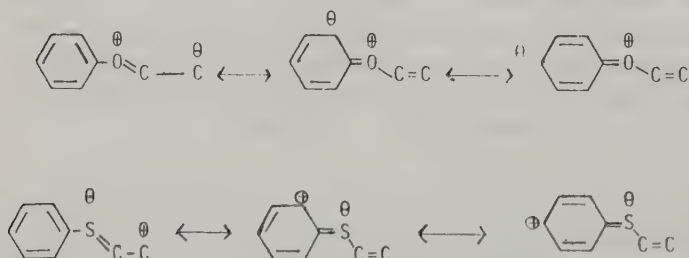
	δC_α	δC_β
PVE	54.2	97.8
PVS	61.2	77.4

Tab. 6 ^{13}C -Verschiebung in ppm gegen CS_2

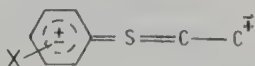
Fueno, Kajimoto, Izawa und Masago ²⁵⁾ messen die chemische Verschiebung der Vinylprotonen verschiedener ringssubstituierter PVE und PVS und beziehen sie auf die Hammett'sche σ -Konstanten. Sie berechnen für das β -trans-Proton in

der Vinylgruppe den p -Wert, der für PVS größer als für PVE ist. Dieser Befund wird durch eine Konjugation vom Typ $p\pi - d\pi - p\pi$ über das Schwefelatom hinweg erklärt. Dieser Transmitter-Effekt des Schwefelatoms wird auch durch Messung der ^{13}C -Verschiebung der Vinylkohlenstoffatome bestätigt.

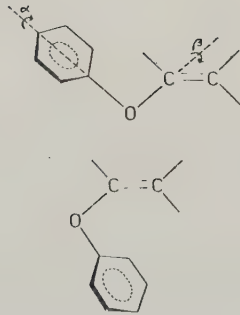
Auftragung von $\delta\beta$ gegen σ bestätigen die größere Konjugationsfähigkeit des Schwefels gegenüber dem Sauerstoff. Für $\delta\alpha$ ist die Proportionalität zu σ umgekehrt. Die Autoren leiten aus diesen Überlegungen die folgenden Mesomerieformen ab.



Unter Einbeziehung von Substituenteneffekten wird die Mesomerie am besten so wiedergegeben .



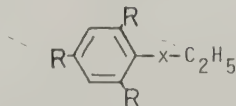
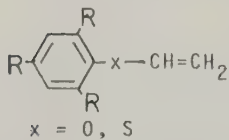
Die Konformation von PVE wurde durch Analyse der Elektro-
nenstruktur im Grundzustand bestimmt ³⁶⁾. Es existieren
Rotamere, deren stabileres die nichtplanare Form ist ³⁷⁾.



Der Winkel α beträgt $40 - 50^{\circ}$ und $\beta 10 - 20^{\circ}$.

b) UV-Daten

Um die Konjugation der beiden π -Systeme über das Heteroatom hinweg nachzuweisen, wurden die UV-Daten der PVE bzw. PVS mit den Daten der entsprechenden Phenylethyl-ether PEE bzw. Phenylethylsulfide PES verglichen.



	PVE		PEE		PVS		PES	
R	λ_{max} (nm)	ϵ	λ_{max} (nm)	ϵ	λ_{max} (nm)	ϵ	λ_{max} (nm)	ϵ
H	270	1250	272	2050	265	2900	255	8600
2.4.6Me	276	460	278	875	271	2700	266	2600
2.(4.)6.i-Prop	267	370	273	590	270	2100	266	2400

Tab. 7 UV-Messung in Heptan bei Raumtemperatur

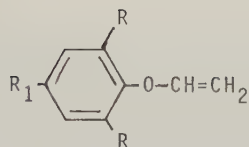
Aus den geringen Unterschieden von λ_{max} bei zunehmender Substitution kann man schließen, daß die gemessenen Absorptionen im Bereich von 269 ± 6 nm überwiegend dem Phenylring zuzuschreiben sind. UV-Messungen im Bereich der Vinyloxy- bzw. Vinylthiogruppe, in der der Einfluß von Konjugation wesentlich deutlicher sein sollte, ist nicht möglich, da die Absorption bei ca. 210-220 nm

liegen müßte, wird sie von der Absorption der Phenoxy-
gruppe $\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$ $\epsilon = 6400$ überlagert. Die Störung
der Koplanarität kommt aber in der deutlichen Abnahme
der Extinktion zum Ausdruck.

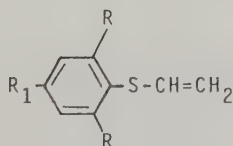
c) Raman-Daten

E. D. Schmid konnte in einer Reihe von Arbeiten zeigen, daß die Raman-Intensitäten RI bestimmter Normalschwingungen zur quantitativen Bestimmung der Konjugation verwendet werden können. Besonders deutlich wurde dies am Beispiel sterisch gehinderter Biphenyle³⁹⁾. Dort findet man, daß die RI der 8a, b-Phenylringschwingung⁴²⁾, die geometrisch im Phenylring lokalisiert ist, vom Verdrehungswinkel θ nach einem $\cos^2\theta$ -Gesetz abhängt; die RI dieser Schwingung ist bei Koplanarität der beiden Ringe am größten und hat ein Minimum, nämlich den Wert reinen Benzols, bei einem θ von 90° , wenn also die Konjugation der beiden Phenylringe unterbrochen ist.

Gemäß dieser Erfahrung ist es möglich, das Ausmaß der Konjugation zwischen Phenylring und Vinylgruppe in PVE und PVS mittels RI zu beurteilen⁴³⁾. Sowohl bei Ethern wie bei Sulfiden wurden nur die Gesamtintensitäten, wie definiert nach Bernstein und Allen⁴⁴⁾ der 8a,b-Ringschwingung und der C=C-Valenzschwingung ermittelt, da eine Trennung nicht möglich war. Wie erwartet, beobachtet man bei beiden Verbindungstypen eine Abnahme der RI der genannten Schwingungen und damit eine Abnahme der Konjugation zwischen Phenylring und $-O-CH=CH_2$ bzw. $-S-CH=CH_2$ mit Zunahme der sterischen Hinderung in o-Position.



R_1	R	ν [cm^{-1}]	RI $S_{Sa,b+S_{C=C}}$	λ_{max} (nm)	UV ϵ_{max}
H	H	1592/1646	3.11	270	1250
CH ₃	CH ₃	1608/1624	1.13	276	460
H	CH(CH ₃) ₂	1596/1624	0.81	267	370
	C ₆ H ₅ -O-CH ₃	1589/1603	0.76 ^a	271	2900



H	H	1590	4.80	265	2900
CH ₃	CH ₃	1586	3.02	271	2700
CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	1600	1.52	270	2100
	C ₆ H ₅ -S-CH ₃	1585	3.15 ^a	255	8100

^a nur $S_{Sa,b}$

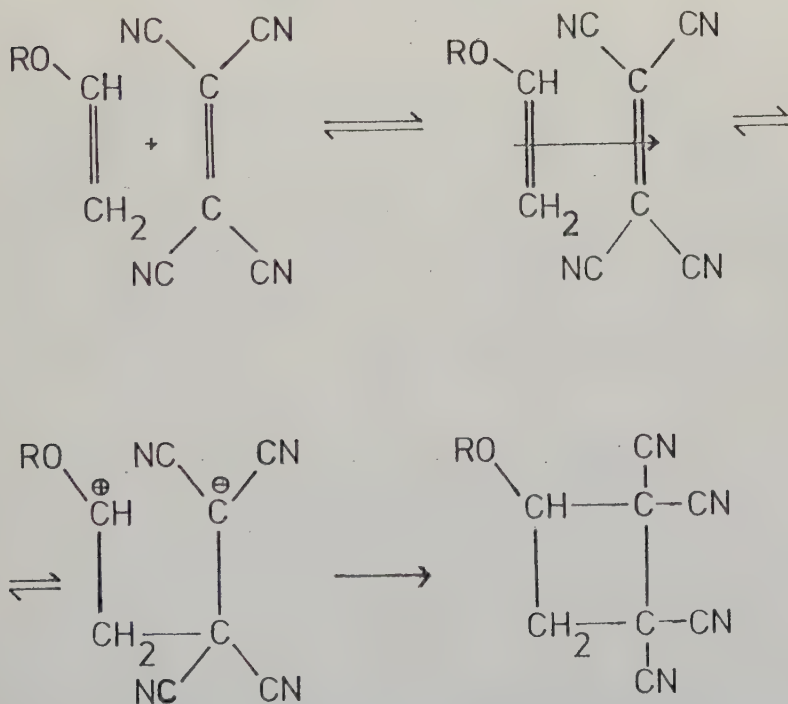
Tab. 8 UV- und Raman-Intensitäten o,o'-disubstituierter Phenylvinylether und -sulfide

Der Tabelle kann noch folgendes Resultat entnommen werden: Die Sulfide zeigen stets größere RI als die Ether. Dies trifft auch für $C_6H_5-O-CH_3$ und $C_6H_5-S-CH_3$ zu. Demnach ist die Konjugation zwischen dem O-Atom und dem Phenylring kleiner als zwischen dem S-Atom und dem Phenylring.

Wie schon auf S. 44 erwähnt, ist das der $p\pi - d\pi - p\pi$ - Wechselwirkung ²⁵⁾ zuzuschreiben. Daraus kann man folgern, daß die Polarisierbarkeit der Sulfide größer ist als die der Ether, da bei Verbindung dieses Typs gezeigt werden konnte, daß bei einer relativen Zunahme der RI jene Schwingungen, die konjugationsabhängig sind, auch die Polarisierbarkeit zunimmt. Da die beobachteten Unterschiede der RI nicht Folge eines unterschiedlichen Resonanzramaneffekts RRE ⁴⁰⁾ sind, muß man eine gleichsinnige Änderung von RI und dem Extinktionskoeffizienten ϵ erwarten. Dies wird durch Vergleich der Daten in Tabelle 7 und 8 belegt.

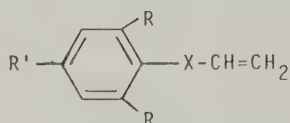
d) Cycloaddition von PVE und PVS an TCNE

Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsverhaltens im Hinblick auf sterische Aspekte wurde die insbesondere von Huisgen^{9,45)} gut untersuchte Cycloaddition von Vinyl-ethern an Tetracyanoethylen (TCNE) durchgeführt.



Bei der in CH_2Cl_2 durchgeführten Reaktion wurden die Ether bzw. Sulfide in 500-fachem Überschuß eingesetzt,

so daß die Reaktion in guter Näherung nach 1. Ordnung verlief. Die Cycloaddition wurde spektroskopisch am Verschwinden des sofort gebildeten, farbigen EDA-Komplexes verfolgt.



R	R'	X	k [h ⁻¹]	$\tau_{1/2}$ [h]	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$	r ²
H	H	O	1.216 · 10 ⁻²	57	485	230	0.99
CH ₃	CH ₃	O	3.861 · 10 ⁻²	17.95	465	840	0.98
CH(CH ₃) ₂	H	O	0.5458 · 10 ⁻²	127	450	130	0.95
H	H	S	3.4657	0.2	577	360	0.99
CH ₃	CH ₃	S	6.3013	0.11	560	410	0.98
CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	S	9.242 · 10 ⁻²	7.5	525	240	0.95

Tab. 9 Cycloaddition der PVE und PVS an TCNE in CH₂Cl₂ bei 25°C. ϵ berechnet aus E₀:t=0
r²: Anpassungsparameter an Reaktion 1. Ordnung (s.S. 18)

Tabelle 9 zeigt die gleiche Tendenz in der Abstufung der Reaktivität wie die durch Messung von RI und UV gewonnenen Daten in Tab. 7 und 8.

Die Reaktionshalbwertszeiten verhalten sich wie:

$$\text{PVE: Me}_3\text{PVE: i-Prop}_2\text{PVE} = 3.2:1:7$$

$$\text{PVS: Me}_3\text{PVS: i-Prop}_3\text{PVS} = 1.8:1:68$$

$$\text{PVE: PVS} = 285$$

$$\text{Me}_3\text{PVE: Me}_3\text{PVS} = 163$$

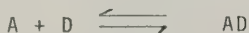
$$\text{i-Prop}_2\text{PVE: i-Prop}_3\text{PVS} = 17$$

Beim Vergleich der O- und S-homologen Verbindungen wird die wesentlich höhere Reaktivität der Phenylvinylsulfide deutlich.

Die erhöhte Reaktivität der methylsubstituierten Verbindungen, deren Ausnahmestellung schon bei den NMR- (Tab. 3) und UV-Daten (Tab. 7) auffiel, gegenüber den unsubstituierten muß einem induktiven Effekt durch die Methylgruppen zugeschrieben werden, der den sterischen überlagert.

e) Bestimmung der EDA-Komplexkonstanten

Schließlich wurden die bei der Copolymerisation von PVE und PVS mit MAH unmittelbar interessierenden Komplexbildungskonstanten bestimmt.



$$K_{AD} = \frac{[AD]}{[A][D]}$$

Es wurde hierbei die UV-Absorption des EDA-Komplexes bei variabler großer Konzentration des Donors D (PVE, PVS, etc.) und konstanter sehr kleiner Konzentration des Acceptors A (MAH) gemessen. Die Auswertung erfolgte nach der Methode von Scott^{46,47)}, die von der Beziehung von Benesi und Hildebrand⁵⁾ ausgeht.

$$\frac{[A]_0}{E^+} = \frac{1}{\epsilon^+} \left(1 + \frac{1}{K_{AD}[D]} \right)$$

$$E^+ = D - \epsilon_A [A]_0 \quad \epsilon^+ = \epsilon_{AD} - \epsilon_A$$

Auftragung von $\frac{[A]_0}{E^+}$ gegen $[D]^{-1}$ ergibt eine Gerade, aus deren Ordinatenabschnitt ϵ^+ und aus deren Anstieg die Komplexbildungskonstante K_{AD} errechnet wird.

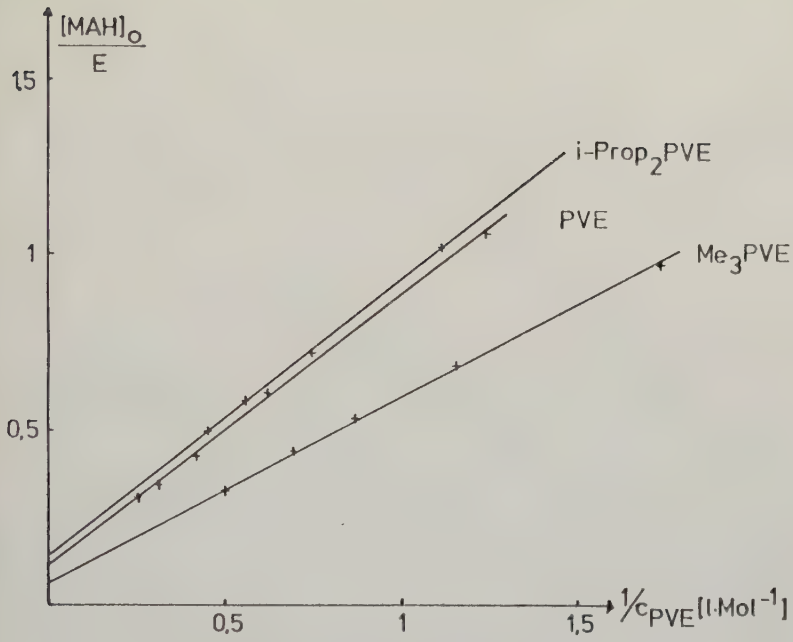


Abb. 13 UV-spektroskopische Bestimmung von K_{AD} in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur

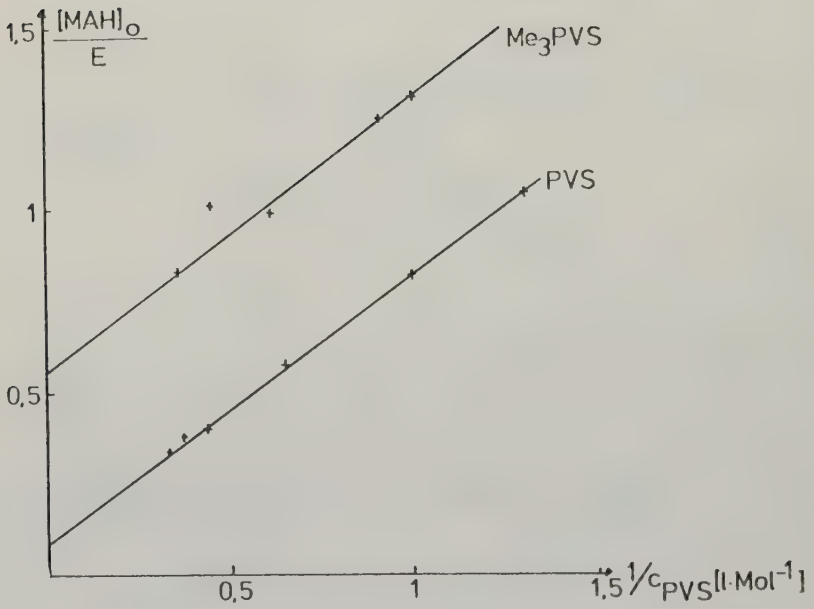


Abb. 14 UV-spektroskopische Bestimmung von K_{AD} in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur

	$K_{AD} [l^1/mol]$	$\lambda [nm]$	ϵ	r^2
PVE	0.145 0.16 7,13) 0.37 48) +)	299	880	0.99
Me ₃ PVE	0.14 0.21 13)	303	1350	0.99
i-Prop ₂ PVE	0.175 0.16 13)	297	720	0.99
PVS	0.106 0.09 18) ++)	328	1280	0.99
Me ₃ PVS	0.726	352	180	0.99

Tab. 10 K_{AD} -Bestimmung in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur
+) in Cyclohexan ++) in $CHCl_3$

In der Literatur bestehen zwar Unterschiede in den Werten für K_{AD} . Dennoch ist bei den PVE durch Substitution kein signifikanter Unterschied in K_{AD} feststellbar. Offenbar wird die Komplexbildung in diesen Fällen durch sterische Faktoren nicht stark behindert.

Bei PVS/MAH und Me₃PVS/MAH sehen wir dagegen einen großen Unterschied, der den bei der Cycloaddition an TCNE festgestellten noch übertrifft. Wie dort so wird auch hier dieser Befund durch die erhöhte Elektronendichte durch die dreifache Methyl-Substitution und die damit erhöhte Donorfähigkeit interpretiert.

Zur Bedeutung der Komplexkonstanten K_{AD} soll an dieser Stelle gesagt werden, daß sie zum einen eine Konzentrationsangabe über den Komplex beinhaltet, zum anderen kann man aus ihr durch temperaturabhängige Bestimmung gemäß der van't Hoff'schen Gleichung

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_{AD}$$

die Aktivierungsparameter ΔG und ΔS für die Komplexbildung bestimmen.

Die Komplexkonstante K_{AD} sagt jedoch nichts aus über die Eigenschaften des Komplexes als reaktive Spezies. Somit können auch aus K_{AD} keine Aussagen über das Reaktionsverhalten dieser Komplexsysteme abgeleitet werden.

2) Struktur der Polymeren

Die Struktur der Polymeren war nur insofern von Interesse, daß durch ^1H -NMR-Spektroskopie die Bildung von Polymeren nachgewiesen wurden.

Das wurde z. B. beim Copolymer PVS/MAH am Verschwinden der Dupletts bei $\delta=5.13$ und $\delta=5.33$ ppm sowie des Quartetts bei $\delta=6.45$ ppm gezeigt. Stattdessen treten bei ca. $\delta=2.03$, 2.47 und 3.55 ppm ⁺⁾ breite schlecht aufgelöste Peaks auf, die den nunmehr aliphatischen Protonen des gebildeten Polymeren zugeordnet werden müssen. Bei den anderen Polymeren bestehen gleiche Verhältnisse.

Diskussion der möglichen Konformationen und Mechanismen sowie ihre Auswirkung auf das NMR-Spektrum werden in anderen Arbeiten ^{6,7)} abgehandelt.

⁺⁾ Messung in CS_2 bei 60 MHz

III. Mechanistische Betrachtung

Neben der auf Mayo und Lewis ²⁾ zurückgehenden Betrachtung der alternierenden Copolymerisation als Spezialfall der statistischen Copolymerisation mit

$$\frac{k_{AA}}{k_{AB}} = r_1 = 0 \quad \text{und} \quad \frac{k_{BB}}{k_{BA}} = r_2 = 0 \quad \text{besteht für Copolymere}$$

des in dieser Arbeit untersuchten Typs die erstmals von Bartlett und Nozaki aufgestellte Theorie der Homopolymerisation eines Assoziats der Comonomeren. Diese Assoziate wurden als EDA-Komplexe erkannt und ausführlich praktisch und theoretisch beschrieben ^{50,51)}.

Die alternierende Copolymerisation wird oft als Homopolymerisation ^{52,53,54)} des EDA-Komplexes des Monomerenpaares gedeutet und setzt eine erhöhte Reaktivität des EDA-Komplexes gegenüber dem Monomeren voraus.

Zwar ist die Existenz von EDA-Komplexen bei einer Vielzahl von Systemen nachgewiesen, dennoch konnte die Theorie einer Komplexpolymerisation nicht schlüssig bewiesen werden.

So haben Stengele ⁶⁾ und Canessa ⁷⁾ gezeigt, daß Homopolymerisation des EDA-Komplexes bei vielen Systemen unwahrscheinlich ist, vielmehr spielen energetische Faktoren eine entscheidende Rolle.

Auch in der vorliegenden Arbeit konnte eine EDA-Komplexpolymerisation nicht nachgewiesen werden. Vielmehr spricht dagegen, daß bei zunehmender sterischer Hinderung der Phenylvinylether und -sulfide durch Ringsubstitution in o-Position, wodurch das konjugierte System gestört wird,

die Komplexkonstante K_{AD} sich nur geringfügig (s.S. 57) ändert, während die Copolymerisationsfähigkeit dieser Systeme bei thermischer oder radikalischer Initiierung rasch abnimmt (s.S. 25-27).

So wurden auch die Messung der Raman-Intensitäten (s.S. 49) bei der Modellreaktion mit TCNE (s.S. 51) sowie bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten (s. S. 39-43) eine deutliche Abstufung der Reaktivität festgestellt, die in K_{AD} jedoch nicht zum Ausdruck kommt.

Bei den Phenylvinylsulfiden ist ein noch deutlicher Effekt zu beobachten. $\text{Me}_3\text{PVS/MAH}$ hat eine K_{AD} von $0,726 \text{ l/Mol}$ gegenüber PVS/MAH $K_{AD}=0,106 \text{ l/Mol}$. Trotz etwa 7-fach größerer Komplexkonstanten zeigt $\text{Me}_3\text{PVS/MAH}$ eine weit geringere Reaktivität bei der thermisch oder radikalisch initiierten Copolymerisation (s.S. 23+29).

Auch der drastische Reaktivitätsunterschied zwischen den Phenylvinylethern und -sulfiden, der in der Raman-Intensität, den Werten der Modellreaktion mit TCNE und im Verhalten bei thermischer Initiierung zum Ausdruck kommt, spiegelt sich in den Komplexkonstanten nicht wieder,

Aus diesen Befunden muß geschlossen werden, daß die Komplexbildung keinen entscheidenden Faktor bei der Copolymerisation von Phenylvinylethern und -sulfiden mit MAH darstellt.

Die von Kokubo, Iwatsuki und Yamashita ⁵⁵⁾ aufgestellte Korrelation zwischen Komplexkonstante und Reaktionstyp läßt sich für diese Systeme nicht bestätigen.

Wie schon erwähnt, kann die Copolymerisation von PVS/MAH rein thermisch initiiert werden. Diese Reaktion wird durch Zusatz von 1 bzw. 5 Mol% Hydrochinon nur unvollständig inhibiert. Daraus kann man schließen, daß diese Reaktion zumindest nicht ausschließlich radikalisch abläuft. Es muß jedoch bedacht werden, daß Hydrochinon auch anionisch inhibierend wirkt. Zusatz von äquivalenten Mengen am t-Butylchlorid sowie Benzylbromid bei 40 bzw. 80°C zu PVS/MAH bewirkt eine Erhöhung des Umsatzes, während Tritylchlorid, das relativ stabile Carbeniumionen bildet, inhibierend wirkt.

		% Umsatz nach 1 Std.	
	Konz. ⁺⁾	40°C	80°C
reine Monomere	-	-	32 %
Hydrochinon	1 %	-	14 %
"	5 %	-	Spuren
t-Butylchlorid	100 %	30 %	60 %
Benzylbromid	100 %	32 %	47 %
Tritylchlorid	100 %	0 %	Spuren
Triethanolamin	2 %	-	9.4%
"	5 %	-	2.1%
Aceton	2 %		26.9%

Tab. 11 Thermische Copolymerisation von PVS/MAH in Dioxan

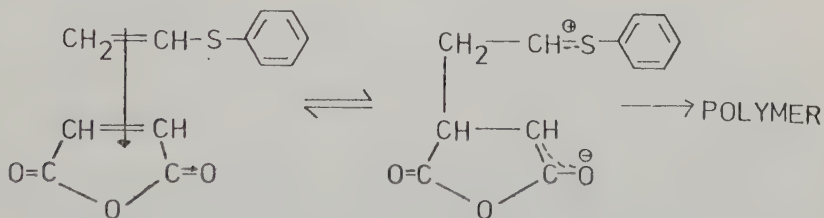
⁺⁾ Mol% bezogen auf das Comonomerenpaar

Durch den kationischen Inhibitor Triethanolamin wird die Reaktion stark beeinflusst. Durch die anionischen Inhibitoren Hydrochinon und Aceton wird die Reaktion ebenfalls, wenn auch im Fall des Acetons, minimal verlangsamt.

Ob die Reaktionsverlangsamung auf Inhibition oder Retardation zurückzuführen ist, müssen spätere Arbeiten zeigen.

Aufgrund der genannten Fakten ist es jedoch sicher, daß die thermisch initiierte Copolymerisation von PVS/MAH nach einem ionischen Mechanismus abläuft.

Unter Hinweis auf die Arbeiten von Butler et al.⁵⁶⁻⁵⁸⁾ sowie Stille et al.^{59,60)} und vor allen Dingen Saegusa⁸⁾ wird folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Nach einem vorgelagerten EDA-Komplex bildet sich das gut stabilisierte Zwitterion, das mit weiteren Zwitterionen in eine Polyaddition Polymere bildet. NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion in abgeschmolzenen Proberöhrchen gab keinen Hinweis auf Cycloadditions- oder andere Neben- und Zwischenprodukte.

Für diesen Mechanismus einer Polyaddition von 1,4-Dipolen sprechen folgende Gründe:

1. Hohe Polarisierbarkeit von PVS.
2. Gute Stabilisierung des Zwitterions, wodurch ein Ringschluß zum Cyclobutanderivat unwahrscheinlich wird.
3. Inhibierung durch kationische und anionische Inhibitoren.
4. Thermische Initiierung.
5. Die alternierende Struktur des Polymeren.

D ZUSAMMENFASSUNG

Eine homologe Reihe von durch Substitution sterisch gehinderten Phenylvinylethern und -sulfiden wurde mit NMR-, UV- und Raman-Spektroskopie auf ihre Reaktivität hin untersucht. Die bisher unbekannten Verbindungen 2.4.6-Trimethylphenylvinylsulfid und 2.4.6-Triisopropylphenylvinylsulfid wurden synthetisiert.

Bei den genannten spektroskopischen Messungen zeigt sich ebenso wie bei der als Modellreaktion durchgeführten Cycloaddition an Tetracyanoethylen eine deutliche Abstufung der Reaktivitäten innerhalb der homologen Reihen. Phenylvinylsulfide sind wesentlich reaktiver als die entsprechenden Ether. Das gleiche Ergebnis findet man bei der Copolymerisation mit Maleinsäureanhydrid. Ein Zusammenhang zwischen der Komplexkonstanten des EDA-Komplexes von Vinylether bzw. Sulfid mit Maleinsäureanhydrid und der Reaktivität des Systems wurde nicht gefunden.

Im Fall der thermisch initiierten Copolymerisation von Phenylvinylsulfid mit Maleinsäureanhydrid wurde ein ionischer Reaktionsverlauf nachgewiesen.

Als Reaktionsmechanismus wird die Polyaddition von Zwitterionen vorgeschlagen, die nach einem vorgelagerten EDA-Komplex durch Addition aus den Comonomeren entstehen.

E EXPERIMENTELLE ANGABEN

Geräte:

Für ^1H -NMR-Spektren:	Varian HA - 100
	Varian HR - 220
	Jeol JNM-PMX-60
Für UV-Messungen:	Perkin-Elmer-Hitachi 200
Für Mn-Bestimmung:	Hewlett-Packard 502 High Speed Membrane Osmometer

Reagentien:

Die Phenylvinylether und Sulfide wurden stets über Na frisch destilliert verwendet. Die Lösungsmittel Dioxan und Toluol wurden über Na getrocknet und fraktioniert.

Für UV-Messungen wurde CH_2Cl_2 , CCl_4 und n-Heptan der Qualität Uvasol der Firma Merck verwendet.

Maleinsäureanhydrid und Tetracyanoethylen wurden mit P_2O_5 verrieben und dann im Vakuum sublimiert.

Phenylvinylether (PVE), 2.4.6-Trimethylphenylvinylether (Me_3PVE) und 2.6-Diisopropylphenylvinylether ($i\text{-Prop}_2\text{PVE}$) wurden aus den entsprechenden β -Bromethylphenylethern durch Eliminierung von HBr mit K-t-Butanolat in t-Butanol nach der Methode von Feige¹³) dargestellt.

PVE C_8H_8O (120.152)
 Kp₁₂ 44-45°C Ausbeute: 45-50 %

Me₃PVE $C_{11}H_{14}O$ (162.222)
 Kp₁₂ 87°C Ausbeute: 35 %

i-Prop₂-PVE $C_{14}H_{20}O$ (204.314)
 Kp₁₂ 105-7°C Ausbeute: 40 %

Phenyl-β-bromethylether, 2.4.6-Trimethylphenyl-β-bromethylether und 2.6-Diisopropylphenyl-β-bromethylether wurden nach der auf Wohl und Bertold ¹²⁾ zurückgehenden Methode von Feige ¹³⁾ synthetisiert, nämlich durch Umsetzung der Na-Phenolate mit überschüssigem 1.2-Dibromethan in abs. Ethanol.

Phenyl-β-bromethylether

C_8H_9BrO (201.076)
 Fp. 31°C Ausbeute: 60 %

2.4.6-Trimethylphenyl-β-bromethylether

$C_{11}H_{15}BrO$ (243.155)
 Kp₁₀: 143-5°C Ausbeute: 20 %

2.6-Diisopropylphenyl-β-bromethylether

$C_{14}H_{21}BrO$ (285.238)
 Kp₁₂: 147-8°C Ausbeute: 18 %

Phenyl-β-bromethylsulfid ⁺⁾

23 g (1 Mol) Na werden in 400 ml Ethanol abs. gelöst. Zu dieser Lösung werden 110 g (1 Mol) Thiophenol getropft. Diese Lösung wird nun langsam unter Rühren zu 940 g (5 Mol) = 430 ml 1,2-Dibromethan getropft, danach wird 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Lösung wird nach dem Abkühlen mit 1 l Ether versetzt. Das gebildete NaBr wird abgesaugt und die Lösung eingeeengt. Fraktionierung mit Vakuum liefert 152 g = 70 % Produkt.

C_8H_9BrS (217.134)

Kp₁₃: 132-136°C

	ber.	gef.
C	44.25 %	44.11 %
H	4.18 %	4.32 %

Phenylvinylsulfid (PVS)

108.5 g (0.5 Mol) Phenyl-β-bromethylsulfid langsam unter N₂-Spülung zu 21.5 g (0.55 Mol) Kalium, gelöst in 540 ml kochendem t-Butanol, getropft. Nach 24-stündigem Kochen wird das gebildete KBr abgesaugt, die Lösung mit Wasser gewaschen und mit Sikkon getrocknet. Nach dem Einengen wird im Vakuum destilliert. Fraktionieren über Na liefert reines PVS.

C_8H_8S (136.21)

Kp₁₅: 85°C Ausbeute: 80 %

	ber.	gef.
C	70.54 %	70.42 %
H	5.92 %	6.08 %

⁺⁾ Die Verbindung ist ein Lost-Derivat und als solches stark hautätzend und äußerst giftig

2.4.6-Trimethylphenyl- β -chlorethylsulfid ⁺⁾

23 g (1 Mol) Na werden in 400 ml Ethanol abs.gelöst. Zu dieser Lösung werden 152 g (1 Mol) 2.4.6-Trimethylthiophenol ⁶⁰⁾ gegeben. Diese Lösung wird langsam unter Rühren zu 656 g (3 Mol) warmem 1-Chlor-2-tosylethan ⁶¹⁾ getropft. Danach wird 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wird nach dem Abkühlen mit 1 l Ether versetzt. Das gebildete Salz wird abgesaugt und die Lösung eingeeengt. Vakuumdestillation ergibt 204 g = 95 % Produkt.

$C_{11}H_{15}ClS$ (214.753)

Kp₉: 130°C

	ber.	gef.
C	61.50	61.28
H	7.02	7.27

2.4.6-Trimethylphenylvinylsulfid (Me₃PVS)

107 g (0.5 Mol) 2.4.6-Trimethylphenyl- β -Chlorethylsulfid werden langsam unter N₂-Spülung zu 21.5 g (0.55 Mol) Kalium, gelöst in 540 ml kochenden t-Butanol, getropft. Es wird 24 Stunden am Rückfluß gekocht, dann wird das entstandene KCl abgesaugt, die Lösung mit Wasser gewaschen und getrocknet, nach dem Einengen wird im Vakuum destilliert. Fraktionieren über Na ergibt reines Produkt. Ausbeute 60 %

$C_{11}H_{14}S$ (178.288)

Kp₁₂: 124°C

	ber.	gef.
C	74.10	73.80
H	7.91	7.94

+) s.S. 68 Fußnote

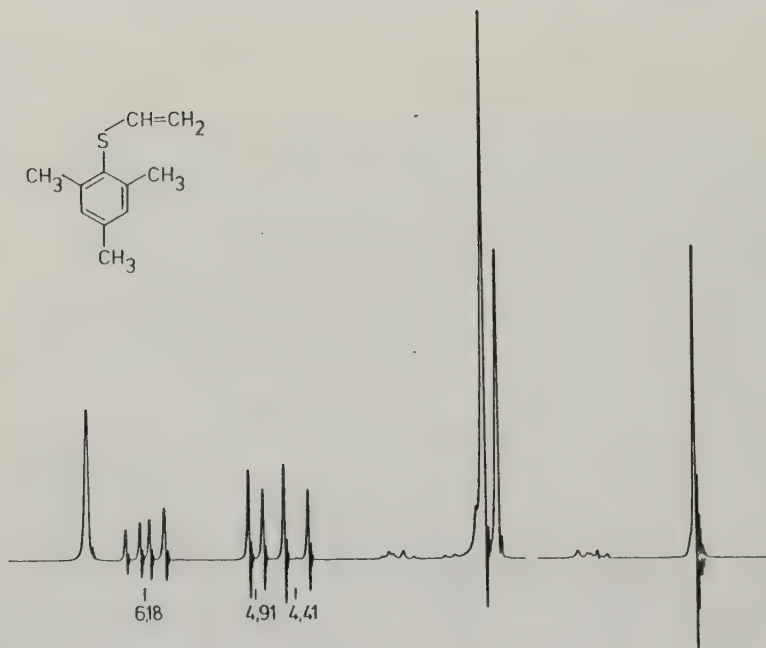


Abb. 15 ¹H-NMR-Spektrum von Me₃PVS in CCl₄ bei 60 MHz

2.4.6-Triisopropylthiophenol

112 g (0.37 Mol) käufliches 2.4.6-Triisopropylbenzol-sulfochlorid-1, 350 g Sn-Staub und 1.12 kg Eis werden gemischt. Zu dieser Mischung werden langsam 335 ml konz. H₂SO₄ getropft und über Nacht gerührt. Danach wird 2-3 Stunden gekocht. Aus der Reaktionsmischung wird das Produkt

mit Dampf abdestilliert. Vom Destillat wird die organische Phase abgetrennt und getrocknet. Dann wird im Vakuum destilliert, wobei zuerst eine große Menge 1.3.5-Triisopropylbenzol übergeht. Das Thiophenol geht bei $Kp_2: 96-99^{\circ}\text{C}$ mit 47 % Ausbeute über.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{S}$ (236.408)

$Kp_2: 96-99^{\circ}\text{C}$ $n_D^{25}: 1.5277$

	ber.	gef.
C	76.10	76.23
H	10.22	9.69

2.4.6-Triisopropylphenyl- β -Chlorethylsulfid +)

Das Na-Thiophenolat wurde wie beim 2.4.6-Trimethylphenyl- β -Chlorethylsulfid beschrieben mit einem fünffachen Überschuß an 1-Chlor-2-Tosylethan umgesetzt. Ausbeute: 40 %.

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{Cl S}$ (298.901)

$Kp_4: 143^{\circ}\text{C}$ $n_D^{20}: 1.5210$

	ber.	gef.
C	68.30	67.38
H	9.10	8.83

+) s.S. 68 Fußnote

2.4.6-Triisopropylphenylvinylsulfid (i-Prop₂PVS)

29.9 g (0.1 Mol) 2.4.6-Triisopropylphenyl- β -chlorethylsulfid werden in der gleichen Weise wie bei Me₃PVS beschrieben mit K-t-Butanol zum Vinylsulfid umgesetzt.

Ausbeute: 65 %

C₁₇H₂₆S (262.444)

Kp_{0.6}: 100-103°C

	ber.	gef.
C	77.75	77.61
H	9.90	9.90

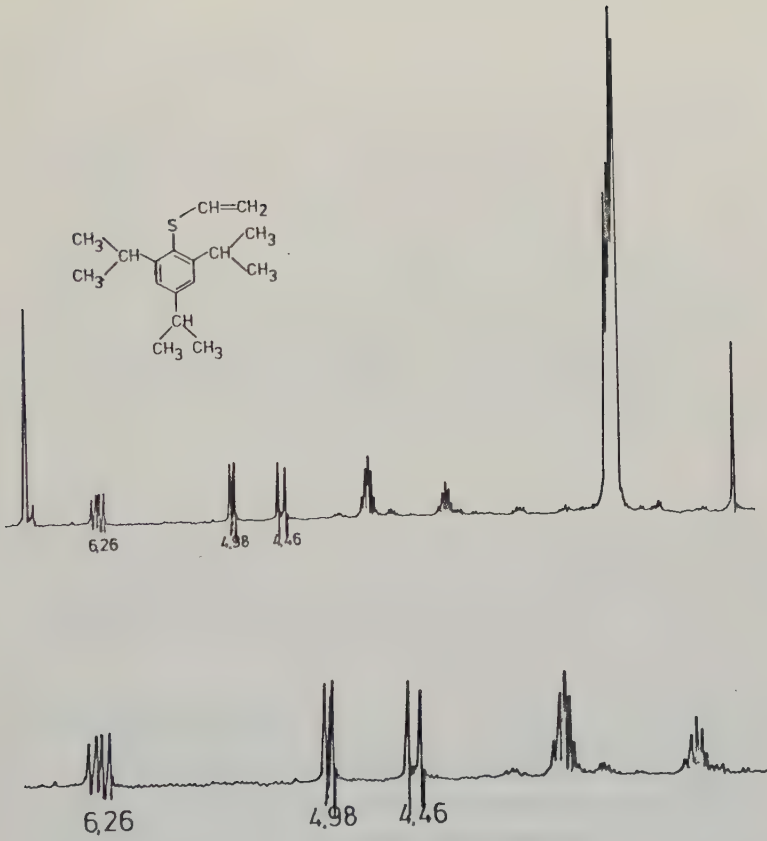


Abb. 16 ^1H -NMR-Spektrum von $i\text{-Prop}_3\text{PVS}$ in CCl_4
bei 220 MHz

Polymerisationen:

Die Polymerisationen wurden, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, in abgeschmolzenen Glasampullen durchgeführt. Die Ampullen wurden zunächst einige Stunden bei ca. 100°C ausgeheizt, dann wurden sie mit trockenem Stickstoff gespült. Die Lösungen der Reagentien wurden im Stickstoffgegenstrom einpipettiert. Die Ampullen wurden dann nach der Gefrier-Auftau-Technik entgast und unter Vakuum abgeschmolzen. Polymerisiert wurde dann in einem Thermostat von $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ Genauigkeit bei der angegebenen Temperatur unter Ausschluß von Licht.

Das Polymer wurde aus einem zehnfachen Überschuß an Ether ausgefällt, abgetrennt und in Vakuum bei 56°C getrocknet. Umfällen war nur in Ausnahmefällen notwendig. Bei der Aufnahme des Zeit-Umsatz-Diagramms von PVS/MAH wurden in 5-Minuten-Abständen im Stickstoffgegenstrom mit einer Pipette Proben entnommen.

Die Apparatur bestand aus einem Dreihalskolben mit Rührer, geheiztem Tropftrichter mit Druckausgleich und einem Rückflußkühler. Die heiße Lösung der stöchiometrischen Menge an PVS in Dioxan wurde bei Reaktionsbeginn rasch zur kochenden Lösung von MAH in Dioxan gegeben.

Die Konzentration der Monomeren betrug stets 0.5 Mol/l .

Viskositätsmessungen:

Die Viskositäten wurden in Kapillarviskosimetern nach Ostwald bestimmt. Als Lösungsmittel diente stets Dioxan.

Zur Unterdrückung von Adsorptionseffekten an die Wand der Kapillare wurde eine Viskosimeter mit Trimethylchlorsilan hydrophobisiert. Das gut getrocknete Viskosimeter wurde zu diesem Zweck vollständig mit Trimethylchlorsilan gefüllt und blieb so 24 Stunden stehen. Danach wurde mit Aceton gründlich gespült und getrocknet.

UV-Messungen:

Die UV-Messungen der Monomeren wurden in n-Heptan durchgeführt. Die Konzentrationen wurden so gewählt, daß die Extinktion E den Wert 3 nicht überschritt.

Kinetische Messungen:

Die reinen Substanzen wurden in frisch über CaH_2 destillierten CH_2Cl_2 (Qualität Uvasol Merck AG) gelöst und bei Reaktionsbeginn zusammenpipettiert. Das Konzentrationsverhältnis Ether bzw. Sulfid zu TCNE betrug während der Reaktion 1 Mol/l zu $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Die Reaktion wurde bei 25°C durchgeführt und mit einem Spectrophotometer Perkin-Elmer-Hitachi 200 verfolgt.

Bestimmung der Komplexkonstanten K_{AD}

Die Komplexkonstante K_{AD} wurde UV-spektroskopisch ermittelt. Als Lösungsmittel diente CH_2Cl_2 . Die Konzentration des Acceptors MAH war konstant 10^{-2} Mol/l. Die Donor-Konzentration war variabel; sie lag zwischen 0.5 und 4 Mol/l. In die Vergleichsküvette wurde eine gleich konzentrierte Lösung des Donors gegeben, da eine Messung der Komplexabsorption sonst von der Absorption des Donors überlagert würde. Die Auswertung erfolgte nach der Methode von Caze und Loucheux ⁴⁷⁾.

Raman-Spektroskopie ⁺⁾

Als Erregerlinie wurde die 5145 Å-Linie eines Argonionenlasers verwendet. Die Messung wurde mit einer in der Literatur ausführlich beschriebenen Apparatur durchgeführt ⁶²⁾. Die Konzentration betrug ca. 100 Mol Lösungsmittel pro Mol-Substanz. Als Standardintensität wurde die Intensität der 459 cm^{-1} -Linie des Lösungsmittels CCl_4 verwendet.

⁺⁾ Ich danke Herrn Prof. Dr. E. D. Schmid und Herrn Dipl.-Chem. R. R.M. Brand für die Durchführung der Raman-Messungen

Anhang

t (Min)	% Polymer	real % korr.	C_t real	$\frac{\text{Mol}}{\text{l}}$	C_t korr.	$\frac{\text{Mol}}{\text{l}}$	C_{AD} real $\cdot 10^2$	$\frac{\text{Mol}}{\text{l}}$	C_{AD} korr. $\cdot 10^2$	$\frac{\text{Mol}}{\text{l}}$
5	6.0	6.09	0.470		0.470		1.199		1.984	
10	8.5	8.56	0.458		0.457		1.884		1.881	
15	10.2	10.45	0.449		0.448		1.814		1.804	
20	11.9	12.04	0.441		0.440		1.746		1.741	
25	14.5	13.43	0.428		0.433		1.645		1.686	
30	14.5	14.70	0.428		0.427		1.645		1.637	
35	16.2	15.85	0.419		0.421		1.580		1.593	
40	17.0	16.93	0.415		0.415		1.550		1.553	
45	17.0	17.94	0.415		0.410		1.550		1.515	
50	18.8	18.89	0.406		0.406		1.483		1.480	
55	15.4	19.80	0.423		0.401		1.610		1.447	
60	20.5	20.67	0.398		0.397		1.422		1.416	

Wertetabelle zur Berechnung der Reaktionsordnung der therm. Copolymerisation von

PVS/MAH bei 100°C in Dioxan

$C_0 \text{ PVS} = C_0 \text{ MAH} = 0.5 \frac{\text{Mol}}{\text{l}}$

$K_{AD} = 0.09 \pm 0.008 \frac{1}{\text{Mol}}$ 18)

F LITERATURVERZEICHNIS

- 1) F. R. Mayo, Discuss. Faraday Soc. 2, 304 (1947)
- 2) F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1594 (1944)
- 3) P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc., 68, 1495 (1946)
- 4) R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. 72, 600 (1950); 74, 811 (1952); J. Phys. Chem. 56, 801 (1952)
- 5) H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. 71, 2703 (1949)
- 6) E. Stengele, Dissertation Universität Freiburg 1977
- 7) G. S. Canessa, Dissertation Universität Freiburg 1977
- 8) T. Saegusa, Angew. Chem. 89, 867 (1977)
- 9) R. Huisgen, R. Schug, G. Steiner, Angew. Chem. 86, 47 (1974), R. Huisgen, G. Steiner, J. Am. Chem. Soc. 95, 5054 (1973); 95, 5055 (1973); 95, 5056 (1973); Tetrahedron Lett. 1973, 3768
- 10) W. Reppe, A 601, 81 (1956)
- 11) M. F. Shostakovskii, E. N. Prilezhaeva, N. I. Uvarova, Bull. Acad. Sci. Div. Chem. Sci. (1955) 821-7
- 12) A. Wohl, E. Bertold, B 43, 2175 (1910)
- 13) U. Feige, Dipl.-Arbeit Universität Freiburg 1972
- 14) E. S. Gould: Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, 2. Aufl. 1969 Verlag Chemie Weinheim, S. 307-8
- 15) Autorenkollektiv, Organikum 8. Aufl. VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968, S. 170
- 16) B. Vollmert: Grundriß der makromolekularen Chemie, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962, S. 36

- 17) V. A. Kruglova, A. I. Skushnikova, V. Yu. Gurguts, A. V. Kalabina, Dokl. Vses. Atsetilina, 4th (1972) 3, 56-62, C. A. 80, 133898x (1974)
- 18) T. Otsu, H. Inoue, Makromol. Chem. 128, 31 (1969)
- 19) H.-G. Elias: Makromoleküle 2 Aufl. 1972 Verlag Hüthig und Wepf Basel-Heidelberg S. 271
- 20) R. M. Fuoss, Discuss. Faraday Soc. 11, 125 (1951)
- 21) R. M. Fuoss, U. P. Strauss, J. Polymer Sci. 3, 246 (1948)
- 22) O. E. Öhrn, J. Polymer Sci. 17, 137 (1955)
- 23) W. S. Brey jr., K. N. Scott, D. R. Whitman, J. Phys. Chem. 72, 4351 (1968)
- 24) H. Yuki, K. Hatada, M. Takeshita, J. Polym. Sci. A-1 7, 667 (1969)
- 25) T. Fueno, O. Kajimoto, K. Izawa, M. Masago, Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 1418 (1973)
- 26) H. Inoue, T. Otsu, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14, 845 (1976)
- 27) R. T. Hobgood Jr., G. S. Reddy, J. H. Goldstein, J. Phys. Chem. 67, 110 (1963)
- 28) K. Hatada, M. Takeshita, H. Yuki, Tetrahedron Lett. (1968) 4621
- 29) P. H. Plesch: The Chemistry of Cationic Polymerization Pergamon Press, London (1963) S. 378
- 30) J. A. Pople, A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys. 42, 1339 (1965)
- 31) H. Yuki, K. Hatada, K. Nagata, T. Emura, Polymer J. 1, 269 (1970)
- 32) K. Hatada, K. Nagata, H. Yuki, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 3267 (1970)
- 33) K. Hatada, K. Nagata, H. Yuki, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 3195 (1970)
- 34) T. Masuda, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 11, 2713 (1973)

- 35) O. Kajimoto, M. Kobayashi, T. Fueno, Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 1422 (1973)
- 36) R. H. Donnay, F. Garnier, J. Phys. Chem. 78, 440 (1974)
- 37) E. Taskinen, R. Virtanen, J. Org. Cheml 42, 1443 (1977)
- 38) E. D. Schmid, B. Brosa, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 1334 (1971)
- 39) E. D. Schmid, B. Brosa, J. Chem. Phys. 56, 6267 (1972)
- 40) E. D. Schmid, B. Brosa, J. Chem. Phys. 58, 3871 (1973)
- 41) E. D. Schmid, P. Schlenker, R. R. M. Brand, J. Raman Spectrosc, im Druck
- 42) E. B. Wilson, Phys. Rev. 45, 706 (1934)
- 43) R. R. M. Brand, M. L. Hallensleben, H. K. Schenkel, E. D. Schmid, Z. Naturforsch. 33b, 197 (1978)
- 44) H. J. Bernstein, G. Allen, J. Opt. Soc. Am. 45, 237 (1955)
- 45) J. R. Dombroski, M. L. Hallensleben, W. Regel, Tetrahedron Lett. 1971 (3881)
- 46) R. L. Scott, Rec. Trav. Chim. Phys-Bas 75, 787 (1956)
- 47) C. Caze, C. Loucheux, J. Macromol. Sci. A-9, 29 (1975)
- 48) A. I. Smirnov, G. I. Deryabina, G. A. Kalabin, I. Istomin, N. N. Chipanina, T. I. Petrova, V. V. Bairov, Izv. Akad. Nauk. SSR Ser. Khim 172-4, (1975)
- 49) M. F. Shostakovskii, E. N. Prilezhaeva, V. M. Karavaeva, Vsmolekulyarnye Soedin 1, 582 (1959)
- 50) G. Briegleb: Elektron-Donor-Acceptore-Komplexe Springer Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961
- 51) R. Foster: Molecular-Complexes 1+2 Elek Science 1973/1974
- 52) M. L. Hallensleben, Makromol. Chem. 144, 267 (1970)
- 53) S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Makromol. Chem. 89, 205 (1965)
- 54) S. Iwatsuki, M. Shin, Y. Yamashita, Makromol. Chem. 102, 232 (1967)

- 55) T. Kokubo, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Macromolecules* 1, 482 (1968)
- 56) G. B. Butler, L. J. Guibault, S. R. Turner, *Polymer Lett.* 9, 115 (1971)
- 57) L. J. Guibault, S. R. Turner, G. B. Butler, *Polymer Lett.* 10, 1 (1972)
- 58) K. B. Wegener, G. B. Butler, *J. Org. Chem.* 38 3070 (1973)
- 59) N. Ogumi, M. Kamachi, J. K. Stille, *Macromolecules* 7, 435 (1974)
- 60) J. K. Stille, D. C. Chung, *Macromolecules* 8, 114 (1975)
- 61) Chi-Hua Wang, S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1924 (1957)
- 62) W. F. Edgell, L. Parts, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4899 (1955)
- 63) E. D. Schmid, G. Berthold, H. Berthold, B. Brosa, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75, 149 (1971)

Lebenslauf

- 27.01.1945 geboren als Sohn des Dr. med. Karl Schenkel
und Ehefrau Gertrud geb. Fabel in Löffin-
gen, Kreis Breisgau-Hochschwarzwald.
- 1951-1956 Besuch der Lessing-Schule in Freiburg.
- 1956-1966 Besuch des Rotteck-Gymnasiums in Freiburg
mit Reifeprüfung als Abschluß.
- SS 1966 Beginn des Chemiestudiums in Freiburg
- 1969 Vordiplom in Chemie
- 1972 Diplom in Chemie nach einer Diplomarbeit
in organischer Chemie bei Frau Prof. Dr.
I. Hagedorn.
- 01.01.1973 Beginn der Promotion im Institut für
Makromolekulare Chemie bei Dr. M. L.
Hallensleben
- 01.01.1973 -
30.09.1976 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut
für Makromolekulare Chemie bei Dr. M. L.
Hallensleben im Rahmen des DFG-Projektes
Ha 704/2-4

